

Seed cast法による太陽電池用大型シリコン単結晶の成長と評価

著者	宮村 佳児
発行年	2015
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2014
報告番号	12102甲第7266号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00134488

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

Seed cast 法による太陽電池用大型シリコン単結晶の成長と評価

宮村 佳児

物質・材料工学専攻

目次

第1章 序

1-1	太陽光発電	1
1-2	結晶シリコン太陽電池	3
1-3	単結晶シリコンの成長法	5
1-4	多結晶シリコンの成長法	6
1-5	シードキャスト法	7
1-6	シングルシードキャスト法	8
1-7	研究の目的	9
1-8	論文の構成	9

第2章 実験方法

11

2-1	実験炉 (100mm ϕ)	11
2-2	実証炉 (500mm 角)	13
2-3	FT-IR 法	18
2-4	X線ラング法	19
2-5	セコエッチング	20

第3章 シングルシード法による単結晶成長

23

3-1	実験炉による単結晶成長	23
3-2	実証炉による多結晶成長	26
3-3	実証炉による 50mmH 単結晶成長	28
3-4	実証炉による 100mmH 単結晶成長	32

第4章 転位

41

4-1	シングルシードキャストの転位	41
4-2	実験炉で成長した結晶中の転位	42
4-3	実証炉で成長した結晶中の転位	43

第5章 炭素濃度

5-1	炭素の汚染源と対策	49
-----	-----------------	----

5-2	実験炉での炭素濃度低減.....	52
5-3	実証炉での炭素濃度低減.....	58
第6章	酸素濃度.....	63
6-1	酸素の混入源と低減策.....	63
6-2	実験炉での酸素濃度.....	63
6-3	実証炉での酸素濃度.....	67
第7章	結論.....	77
7-1	結論.....	77
7-2	残された課題.....	78
参考文献	81
謝辞	85
関連論文	87

第1章 序

1-1 太陽光発電

世界のエネルギー需要は、新興国を中心に増加しており、2035 年までもこの傾向で増加すると予想されている（図 1-1）[1]。石油、天然ガス、石炭などのエネルギー資源は有限であり、石油や天然ガスは 50 年程度、石炭は 100 年程度で枯渇してしまう（表 1-1）[1]。シェールガス革命によって、利用可能な埋蔵量は増え、可採年数は 100 年を超すともいわれている。しかしながら、エネルギー資源の少ない日本においては、太陽光発電などの新しいエネルギーの必要性が常に認識されており、太陽光発電の普及のための公的助成金制度は 1994 年から始まっている。

1997 年には、京都で、気候変動枠組条約第 3 回締結国際会議（COP3）が開催され、地球温暖化を引き起こす CO₂ ガスの削減義務が設けられた [2]。2008 年から 2012 年の間に目標を達成するために、企業や家庭においてエネルギー削減活動が行われた。この活動を通じて、自然エネルギーに向かう意識が強まった。2009 年には、太陽光発電システム導入に対する補助金制度が新たに開始された。

また、2011 年の東日本大震災により発生した原子力発電所の事故から、原子力の安全性に対する懸念が顕在化し、再生可能エネルギーの導入が加速した。2012 年には固定価格買取制度が導入され、大規模な太陽光発電所（メガソーラー）の建設も進んだ。

図 1-2 に、日本における太陽光発電の導入推移を示す[3,4]。太陽光発電の導入量は、資源問題、環境問題、原発問題、及び、それに対する政策に対応して、増加してきている。

表 1-1 化石燃料の埋蔵量 [1]

	確認可採埋蔵量	可採年数
石油	1.7兆バレル	53年
天然ガス	187兆m3	56年
石炭	8,600億トン	109年

（注）確認可採埋蔵量：存在が確認され、経済的にも生産されうると推定されるもの

可採年数：確認可採埋蔵量をその年の生産量で除したもの

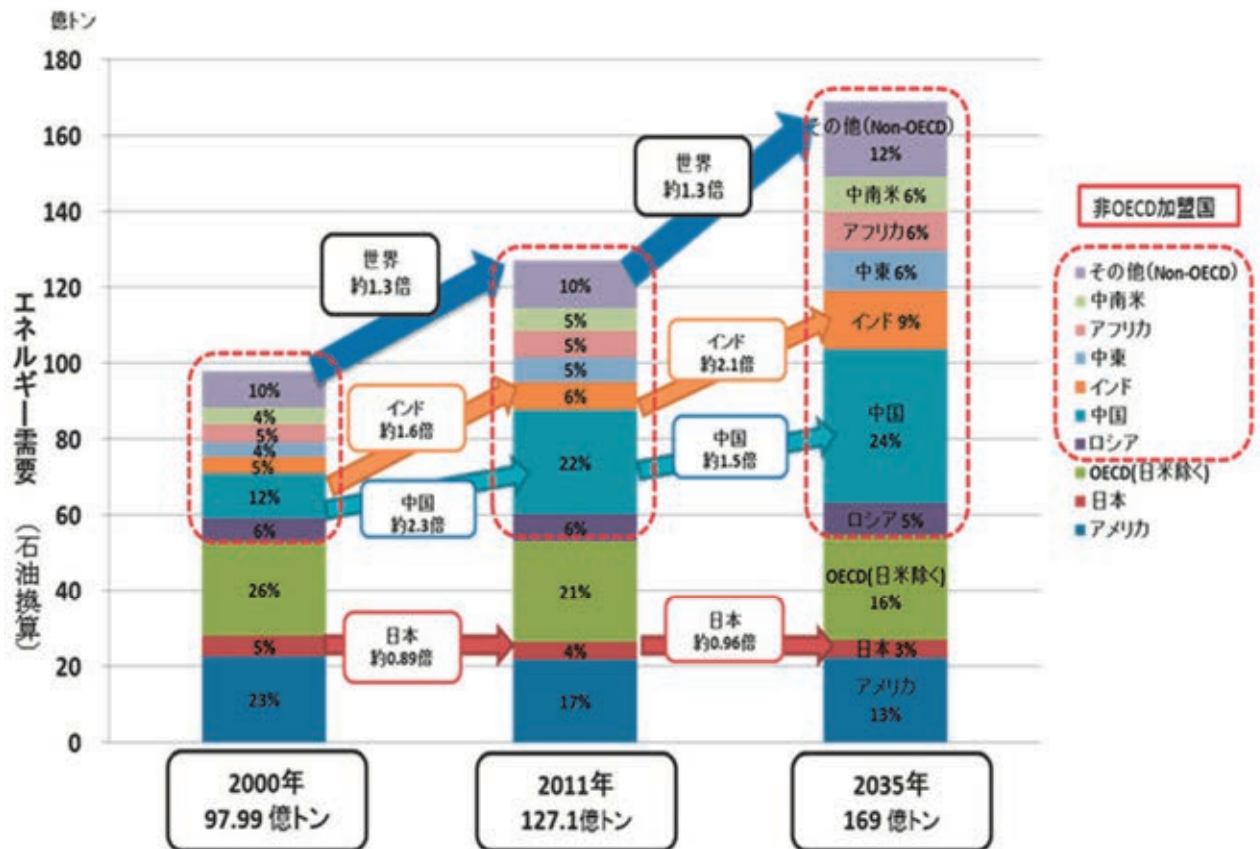


図 1-1 世界のエネルギー需要の実績と予想 [1]

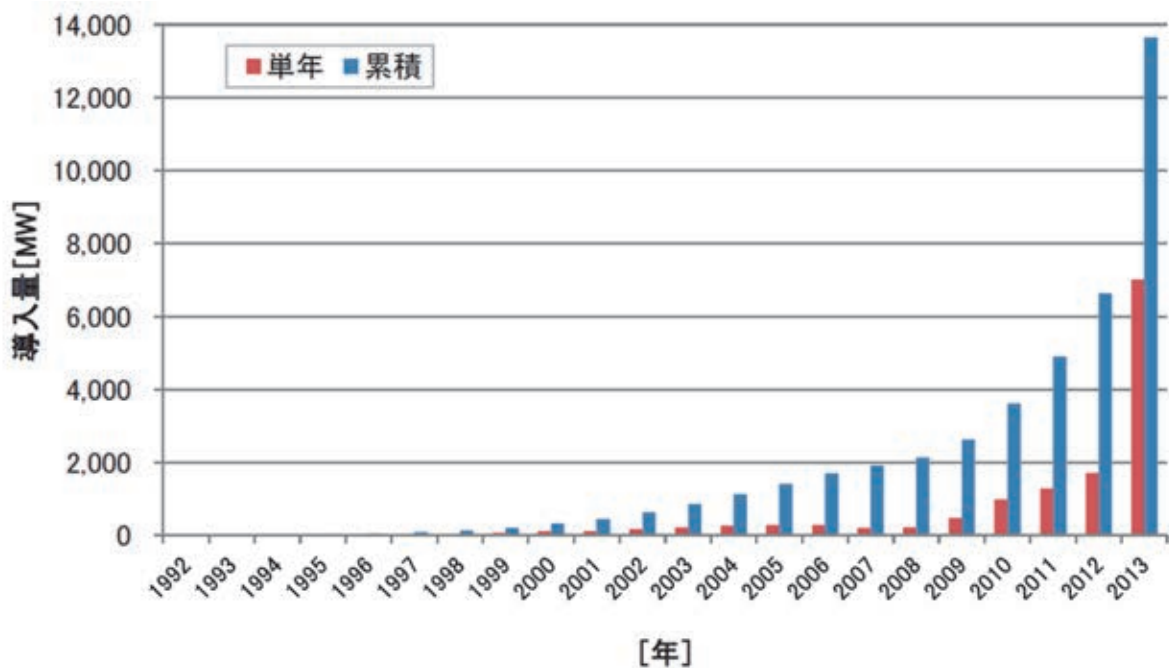


図 1-2 日本における太陽光発電の導入推移 [4]

1-2 結晶シリコン太陽電池

太陽光発電モジュールとして、結晶シリコン太陽電池、薄膜シリコン太陽電池、CdTe 太陽電池、CIGS 太陽電池が実用化されている。しかしながら、2013 年度の国内出荷量（図 1-3）[5] を見ると、9 割が結晶シリコン太陽電池である。その最大の理由は、結晶シリコン太陽電池の変換効率が優れているからである（図 1-4）[6]。図 1-3 をみると、結晶シリコン太陽電池モジュールのうち、単結晶シリコンと多結晶シリコンの割合は、6:4 程度である。この比率は、両者の性能と価格と関係していると考えられる。

2013年度日本における太陽電池モジュール出荷量
(太陽光発電協会調査データ)

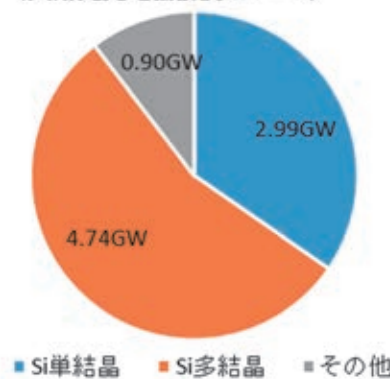


図 1-3 日本における太陽電池モジュール出荷量 [5]

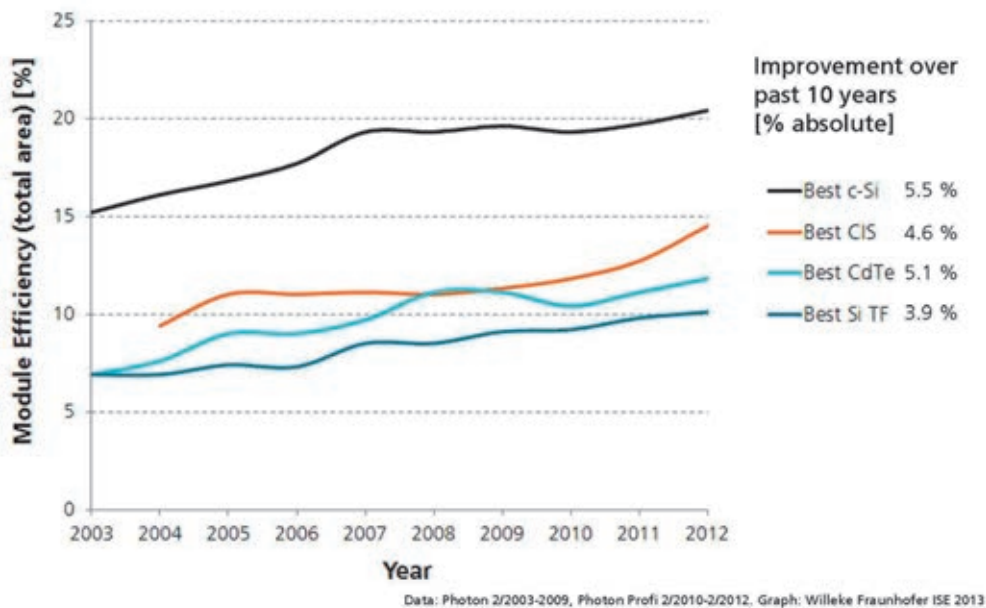


図 1-4 製品化された最も効率のよい対応電池モジュール [6]

各種シリコン結晶太陽電池モジュールの安定化効率を図 1-5 [7]に示す。2013 年において、p 型の単結晶の効率は 19.2%で、p 型多結晶の効率は 17.5%である。単結晶の方が多結晶よりも 1.7% 高い。この原因は結晶粒界と転位、及び、不純物濃度である。単結晶シリコンは、集積回路用の半導体シリコンと同じ方法で育成したもので、無転位単結晶である。それに対し、多結晶シリコンは、結晶粒界があり、また、結晶粒の中に転位も存在する。結晶粒界は、Electron Beam Induced Current (EBIC) 評価にて観察・測定されるように、少数キャリアの再結合中心として働く[8]。転位密度は少数キャリアライフタイムと相関があり、 $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以上でライフタイムに影響する[9]。よって、転位、及び、粒界の存在が、多結晶シリコン太陽電池の変換効率が低い原因である。

変換効率に対して価格はトレードオフの関係にあり、単結晶ウェーハの価格は、多結晶ウェーハの価格よりも高い。このトレードオフを解消するためには、安価な単結晶ウェーハを作製する必要がある。そこで、我々は、低コストで単結晶インゴットを作製する結晶成長法の研究を行うこととした。

その他、効率に影響する要因として、酸素濃度と炭素濃度があげられる。酸素はボロンと複合体を作り、光劣化を引き起こし効率を低下させる[10-13]。また、酸素析出物も少数キャリアライフタイムを低下させる[14,15]。酸素濃度の低減目標は、 1000°C で酸素析出の起きない $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ [16]、或は、光劣化の発生しない $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である[10]。また、炭素は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上で酸素析出を促進することから、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ が目標値になる。

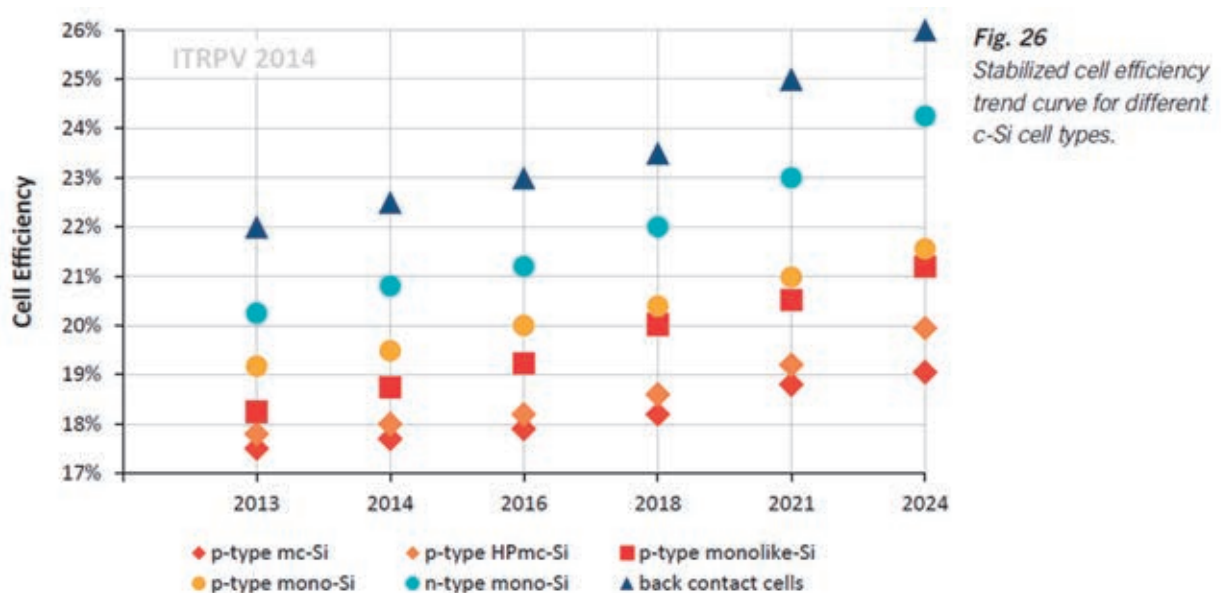


図 1-5 結晶シリコン太陽電池モジュールの変換効率 [7]

1-3 単結晶シリコンの成長法

単結晶シリコンは、チョクラルスキー法（CZ 法）[17]で成長される。図 1-6 に、CZ 装置の模式図を示す。メインチャンバーの中に円筒形のヒータと丸い石英ルツボが設置されている。石英ルツボの中で原料シリコンを融解し、上から種結晶を下ろして融液に着け、種結晶から単結晶を引き上げながら成長する方法である。

種付け後、最初に種絞りの工程を行うことで無転位化して、次に結晶径を広げて所望の直径とする。直径は CCD カメラなどで測定され、引上げ速度やヒータパワーにフィードバックして一定の直径で引き上げられるように制御されている。

結晶成長中に、石英ルツボからシリコン融液へ酸素が溶解する。溶解した酸素の 99%程度は SiO ガスとして融液表面から蒸発するが、残りの 1%程度が結晶に取り込まれる[18]。そのため、CZ 法で育成された結晶には、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の酸素不純物が含まれている。

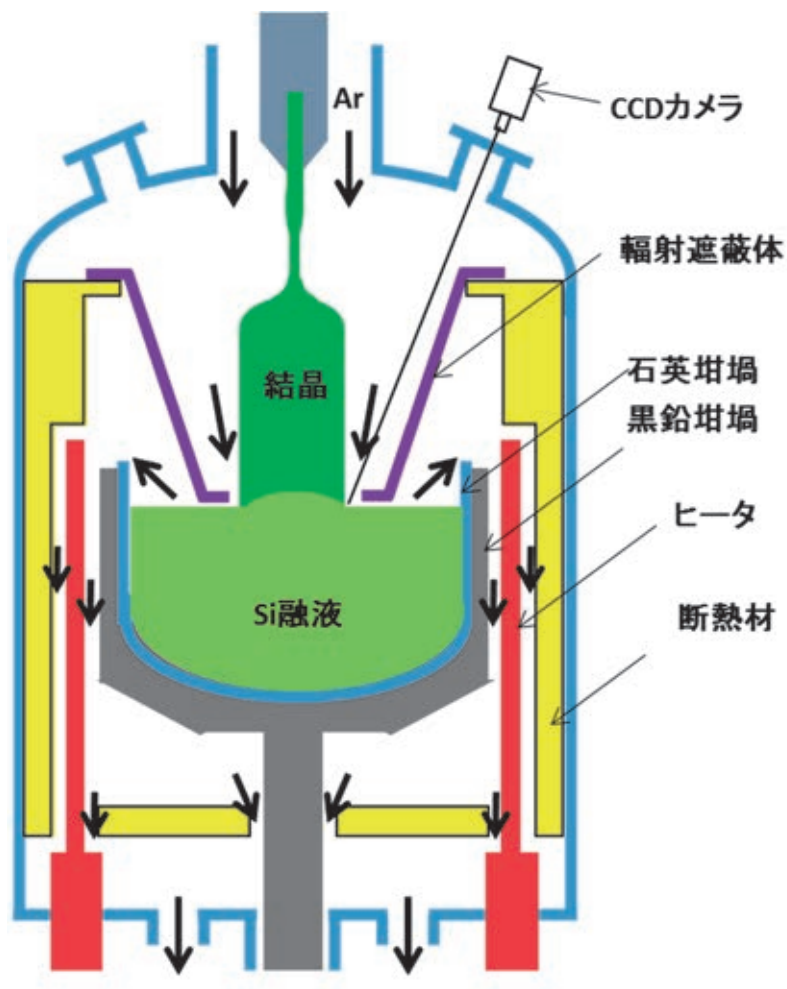


図 1-6 チョクラルスキー装置

ルツボの上には、輻射遮蔽板[22]が設けられ、効率よく結晶の冷却が行われるようにしている。この冷却遮蔽板は、炉内のガス流れを制御する効果もある。装置上方より導入された Ar ガスは、成長した結晶の横を通り、輻射遮蔽板と融液の間を抜けて、排気口へと流れる。このガス流れによって、シリコン融液から蒸発する SiO ガスがスムーズに排気されるようになっている。元来、SiO ガスは、チャンバーの上部などの低温部に析出し、それが融液に落下することで多結晶化を引き起こしていたが、それがガス流制御で解消された。

1-4 多結晶シリコンの成長法

多結晶シリコンは、キャスト法（鋳造法）で成長される。図 1-7 に、キャスト炉の模式図を示す。チャンバー上部に、断熱材に囲まれた加熱室の中に、ヒータとルツボが設置されている。ルツボの中で原料シリコンを融解し、ルツボを冷却室の方向に引き下げることで、ルツボの底から固化する方法である。

この方法は、CZ 装置のような直径制御や引上速度の精密制御は必要なく、比較的単純な装置で実現でき、大型化も容易である。また、角型ルツボを用いることで、太陽電池用の四角いウェー

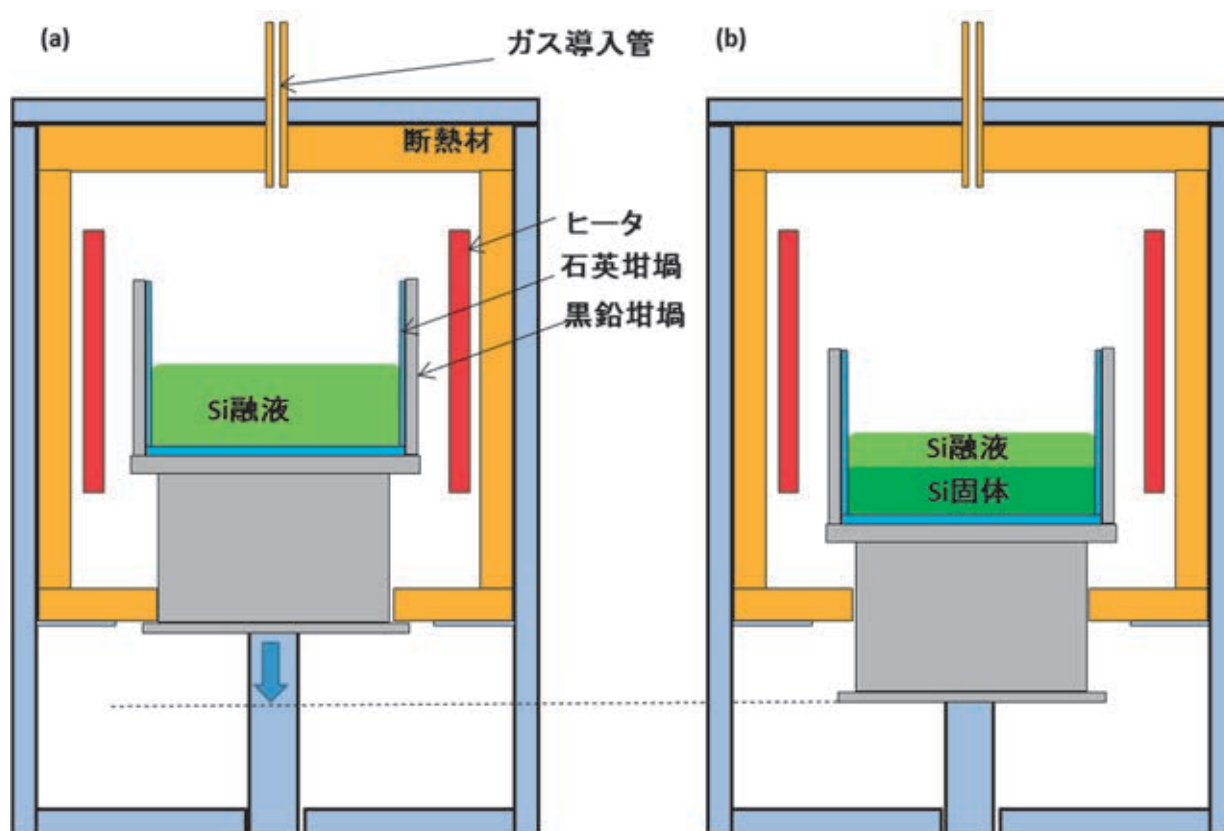


図 1-7 キャスト炉

ハをロスなく作製することができる。この点も、円柱型インゴットの CZ に対してコスト的に優位になるところである。

ルツボには、石英が使用されている。石英ルツボとシリコンが接触して固化するとその熱膨張率差からインゴットにクラックが入る。その接触を避けるために、石英ルツボの内側には、窒化珪素の離型剤が塗布されている。この離型剤は、石英ルツボからシリコン融液への酸素の溶解を抑制する効果もあり、酸素濃度の低い結晶を成長することが可能である。

ただし、離型剤自体がシリコンに溶解することで、シリコン融液内に窒素が混入し、結晶成長時の偏析によって、結晶トップ部に Si_3N_4 が析出する場合がある[19,20]。また、窒化珪素粉末は、石英と比べて金属不純物量が多いため、離型剤から Fe 汚染をうける場合がある[21]。

また、通常キャスト炉には、CZ 炉の輻射遮蔽体のようなガス流を制御する機構はない。そのため、炉内で発生した SiO ガスや CO ガスが効率的に排出されない。計算機シミュレーションでは、ガス導入管と連結したルツボカバーによるガス流れ制御によって、炭素濃度と酸素濃度を低減できると報告されている[23-25]。

1-5 シードキャスト法

安価なキャスト法を用いて、高効率の単結晶を成長する方法として、シードキャスト法が研究されてきた[26]。図 1-8 のように、ルツボ底に種結晶を並べ、その種結晶から一方向に結晶成長することで、種結晶の結晶方位を引き継いだ単結晶を成長する方法である。本来、種結晶には、1 個のルツボ底サイズの結晶を用いるべきである。しかしながら、そのような大きな種結晶を作製する

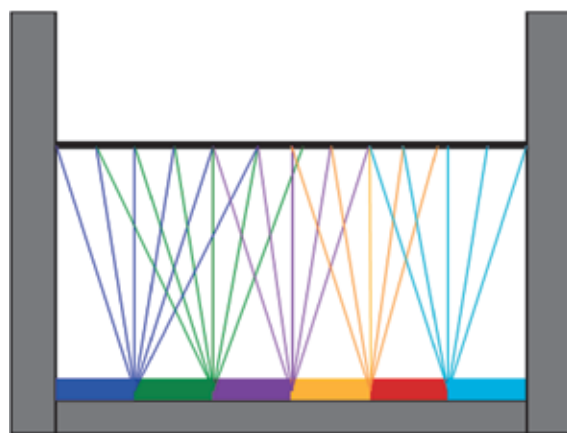


図 1-8 シードキャスト法

のは難しく、現実的には複数の種結晶を並べることになる。隣り合う種結晶の結晶方位を完全に一致させることはできないので、それぞれの結晶から成長した結晶同士には方位のずれが生じる。そのため、種結晶の境界には、転位や小角粒界が発生する。これら転位は、増殖して結晶上部において多結晶化することもある[27]。また、ルツボ壁からは、粒界が発生しやすく、インゴットの外周部が多結晶化する[28,29]。シードキャスト法で成長した結晶は単結晶ではあるが、粒界や転位を含んでいることから、モノライク結晶、或は、疑似単結晶ともいわれている。

これらの境界転位や結晶粒界は、ライフタイムマッピングにおいて、低ライフタイム領域として明確に観察される[27]。

モノライク結晶から作製した太陽電池の効率は、これらの欠陥の分布とも関係するが、多結晶に比べて高い効率が得られる。

1-6 シングルシードキャスト法

シードキャスト法において、粒界転位を低減するために、我々は、シングルシードキャスト法を提案した[30-33]。図 1-9 のように、1 個の小さな種結晶からインゴット全体を成長する方法である。種結晶は 1 個であるから、従来のマルチシード法で問題となっている境界転位は発生しない。

ルツボのサイズに対して小さな種結晶を用いるので、結晶を上方向のみではなく、横方向にも成長する必要がある。そのため、固液界面は図 1-9 のようなマッシュルーム型の形状とする。転位は固液界面に垂直に伝搬するので、凸界面の成長では、成長にしたがって転位密度が低下するという利点もある。

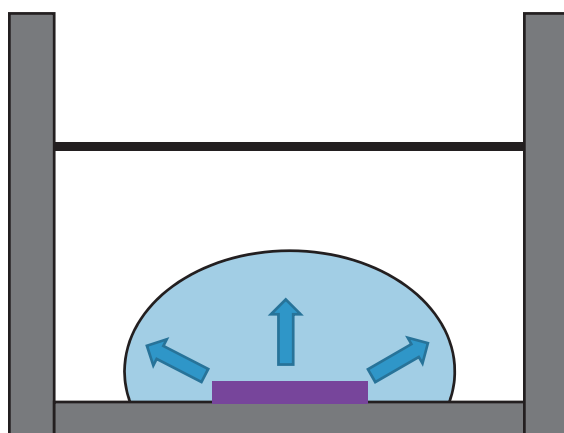


図 1-9 シングルシード法

また、小さな種結晶を1個のみ用いるので、種結晶のコストも低減できる。

しかしながら、シングルシード法を実現するには、従来の鋳造炉とは異なった熱流構造を実現する必要があり、他ではまだ報告されていない。

1-7 研究の目的

本研究の目的は、シングルシードキャスト法により、高効率低価格な太陽電池用シリコン結晶を成長することを目的とする。シングルキャスト法に適した熱流構造を設計・製作し、500mm 角の単結晶シリコンインゴットを成長する。

結晶成長法の開発においては、セル特性に影響を与える転位密度、酸素濃度、炭素濃度の低減を行う。転位密度は $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下を目標に、結晶成長プロセスでの低減を行う。酸素濃度は、 $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下を目標に、離型剤及びガス流れ制御での低減を行う。炭素濃度は、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下を目標に、ガス流制御での低減を行う。

これらの改善により、高効率太陽電池用シリコン単結晶の成長法としての、シングルシードキャスト法の実現可能性を示す。

1-8 論文の構成

第2章では、実験方法として、結晶成長炉と成長した結晶の評価法に関して述べる。結晶成長炉は、100mm ϕ 結晶用の実験炉と 500mm 角結晶用の実証炉について説明する。

第3章では、シングルシード法による単結晶成長に関して述べる。実験炉によるシードキャスト単結晶成長実験、及び、実証炉によるシングルシードキャスト単結晶成長実験の結果を説明する。また、完全なマッシュルーム成長を実現する方法を議論する。

第4章では、シードキャスト法の成長転位に関して述べる。種結晶に起因して発生するリネージ、及び、種結晶表面の溶解程度に起因する境界転位の発生について議論する。

第5章では、炭素濃度に関して述べる。ガス流制御による炭素濃度の低減効果を議論する。

第6章では、酸素濃度に関して述べる。離型剤およびガス流プロセスによる酸素濃度の低減効果を議論する。

第7章で、本論文の結果をまとめ、今後の課題を提示する。

第2章 実験方法

本章では、結晶成長実験を行った結晶成長炉、及び、成長した結晶を評価した手法について述べる。結晶成長炉は、100mm ϕ の小型実験炉、及び、500mm 角の大型実証炉の2種類について述べる。評価方法は、酸素濃度、炭素濃度の測定に用いた FT-IR 法、及び、転位の評価に用いた XRT 法とセコエッチング法について述べる。

2-1 実験炉 (100mm ϕ)

本研究において、100mm ϕ 結晶の成長実験は、豊田工業大学の結晶成長炉を用いて行った。図 2-1(a) に、実験炉の模式図を示す。チャンバー内は断熱材によって、上の加熱室と下の冷却室に

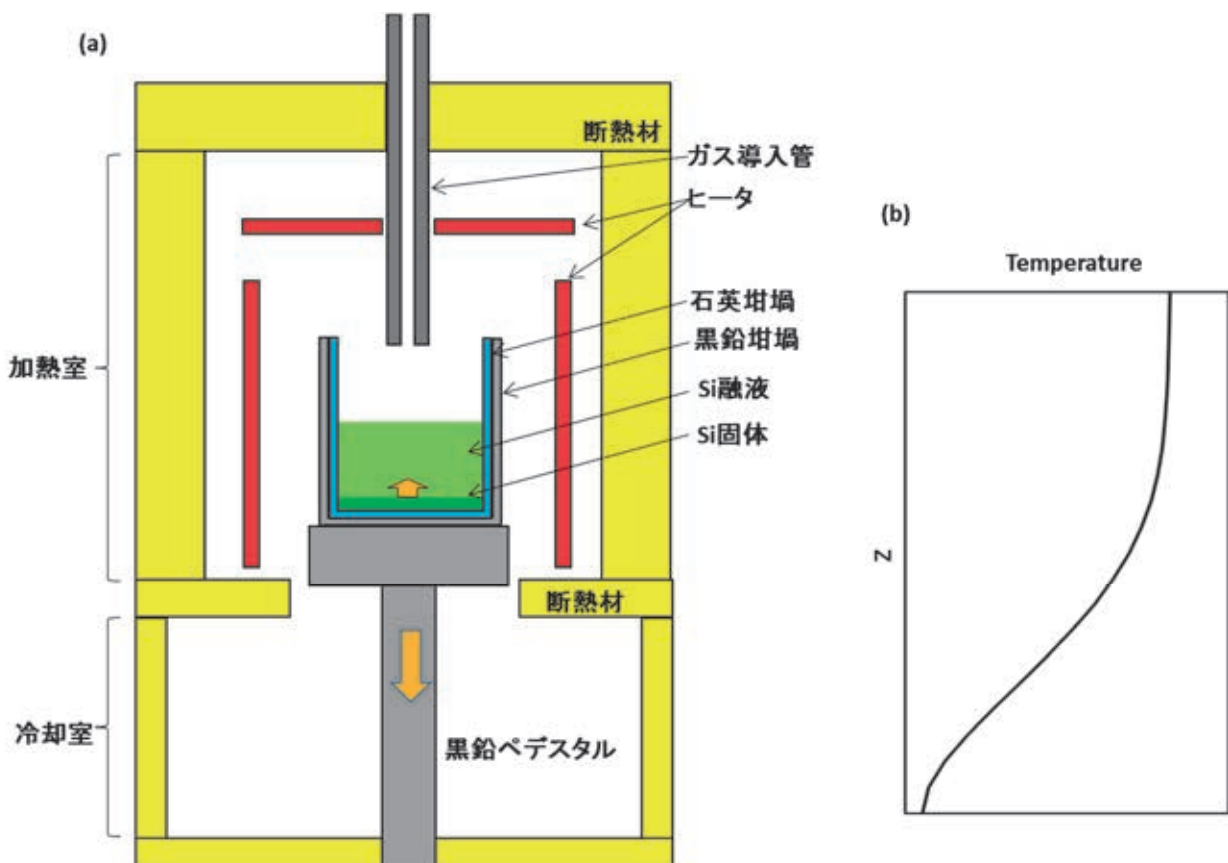


図 2-1 実験炉の模式図

分かれる。加熱室には、トップヒータとサイドヒータが設置されている。チャンバーに対して相対的に上下する機構をもつ黒鉛ペDESTALの上に黒鉛ルツボを設置し、その中に石英ルツボを設置する。石英ルツボの内径は 105mm ϕ である。

ヒータで加熱すると、炉の中心では鉛直方向に、図 2-1 (b) のような温度分布が生じる。炉の上部ではほぼ温度が一定であるが、冷却室に近づくにつれて温度が低くなり、加熱室と冷却室の境界では、温度勾配が大きくなっている。この温度勾配の中で、シリコン融液の入ったルツボを下げていくと、図 2-2 の模式図のように、最初にルツボ底で固化が始まり、さらに、上方へ結晶が成長する。このようにして、一方向成長を行う。

<結晶成長条件>

ここで、結晶成長手順を述べる。石英ルツボの内面に、窒化珪素粉末を水およびポリビニールアルコール (PVA) 溶液に分散し、スプレーにて塗布した。塗布後、大気中 800°C で加熱焼成を行い、離型層とした。石英ルツボの底に、種結晶を設置した。種結晶は(100)方位の CZ シリコンで、形状は 100mm ϕ に内接する正 8 角形で、厚さは 15mm である。種結晶の上に、原料シリコンを装填した。原料シリコンには、シーメンス法で製造された多結晶シリコンを用いた。ドーパントはボロンで、p 型 1~2 Ω cm になるように成長した。種結晶と原料シリコンを合わせた装填重量は 1.6kg 程度で、成長結晶の大きさは 100mm Φ \times 80mm 程度である。

原料を装填したルツボを炉の中にセットし、アルゴンガスの後、結晶成長を行った。結晶成長

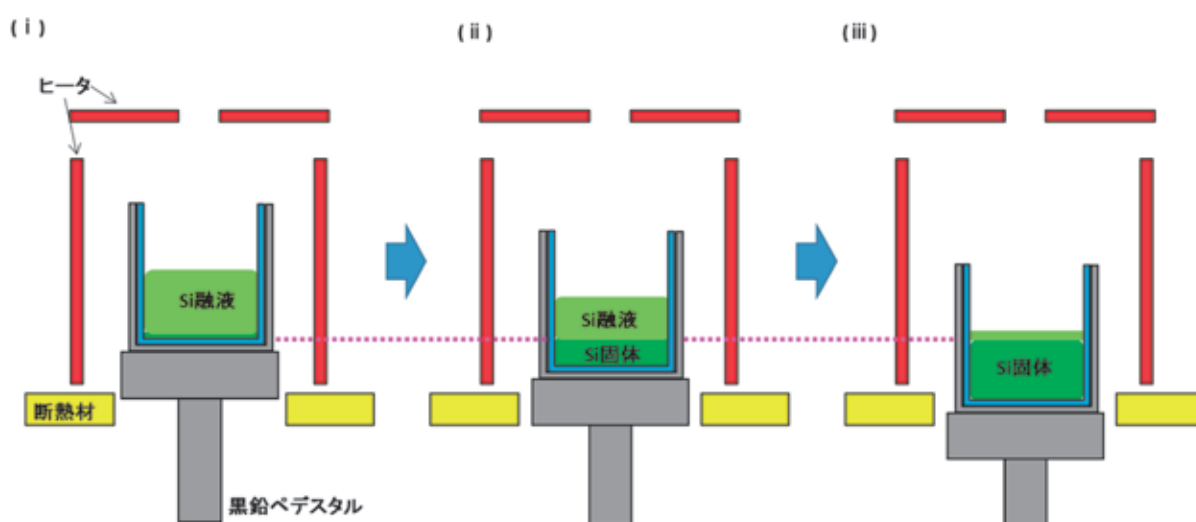


図 2-2 実験炉の結晶成長の模式図

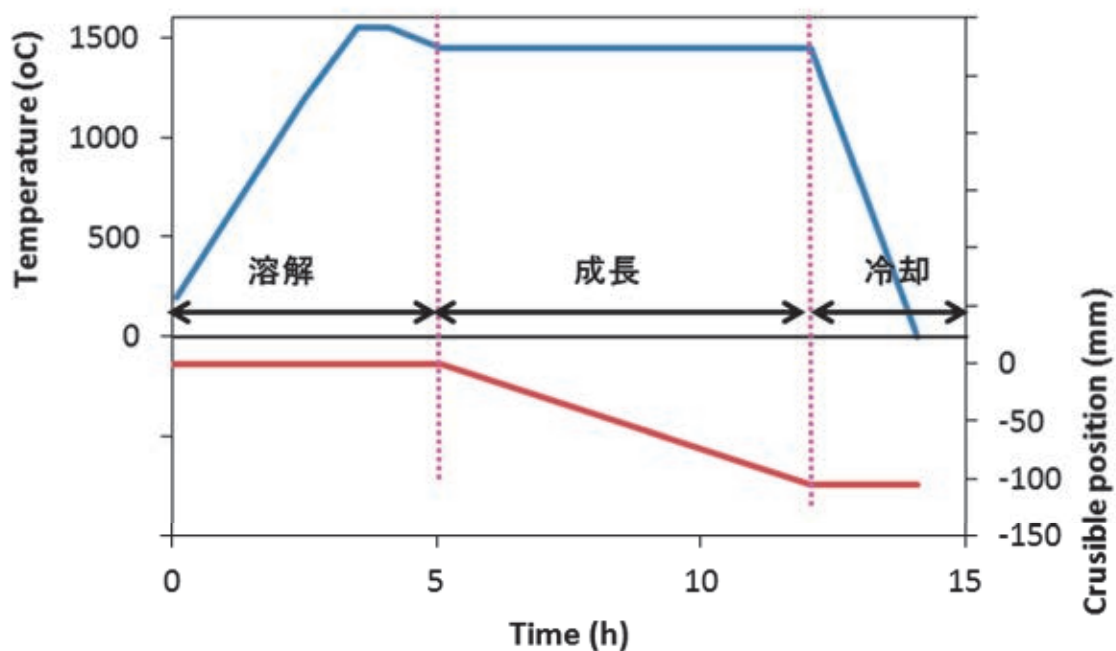


図 2-3 実験炉の結晶成長レシピ

は、図 2-3 に示すようなヒータ温度とルツボ位置のプロセスで行った。最初にルツボ位置は上にした状態で溶解した。溶解が完了したらヒータ温度を成長温度に変更した後、温度を一定にしてルツボ位置を下げて結晶を成長させた。結晶成長が完了した後は、温度を下げて冷却した。

2-2 実証炉 (500mm 角)

<市販のキャスト炉>

市販のキャスト炉を改造して、シングルキャスト炉を作製した。図 2-4 に市販のキャスト炉の写真を、図 2-5 にその内部の概略図を示す。石英ルツボのサイズは、500mm 角である。石英ルツボを、黒鉛ルツボの中に設置し、その黒鉛ルツボを上下移動機構のあるルツボ台（ペデスタル）の上に載せる。図 2-5 は、ルツボ位置が上端位置にあり、原料溶解時の配置である。結晶成長時には、ルツボ位置を下げることで、ルツボ内の温度が下がり結晶が成長する。このとき、ルツボ台はチャンバー上部の加熱室から、チャンバー下部の冷却室に移動して抜熱される。

図 2-6 に、凝固時のルツボ付近の熱の流れを示す。ルツボ位置が下に移動した状態であり、ヒータはルツボより上方にある。ルツボ底は全面から抜熱されるが、冷却室での放熱は外側からな



図 2-4 市販鋳造炉の写真

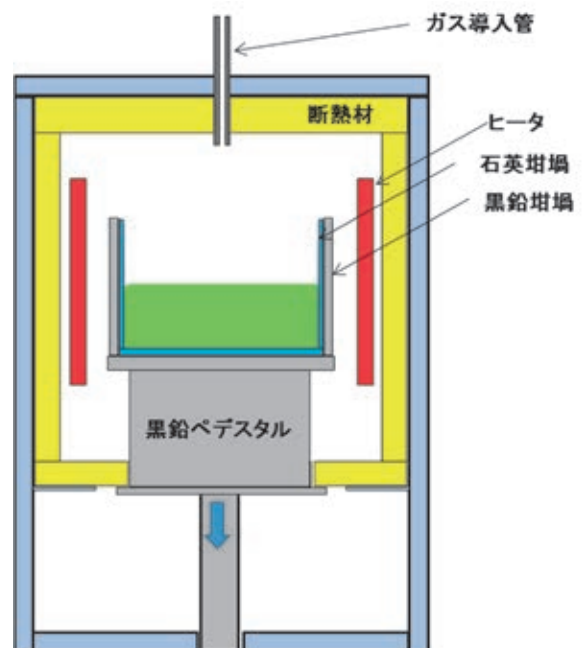


図 2-5 市販鋳造炉の模式図

れるので外側の冷却がやや多くなる。側面上方から入熱し、底面から抜熱されると、熱流は、上から下に向かい、界面形状は、水平方向となる。マルチシードのシードキャスト法では、この固液界面形状が適している。

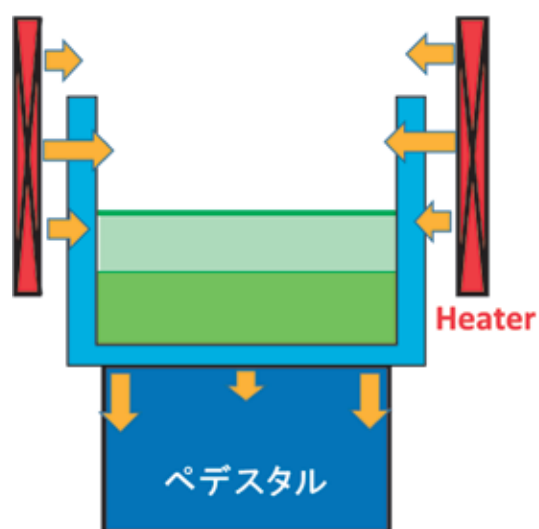


図 2-6 キャスト炉の熱流

<シングルシード炉への改造>

これに対して、シングルシードキャスト法では、図 1-9 のように、マッシュルーム形状の固液界面とする必要がある。それを実現するため、図 2-7 のような熱流を設計した。マッシュルーム形状とするためには、抜熱をルツボ底の中心のみから行う。種結晶から横方向に単結晶成長するためには、ルツボ底付近の成長方向が水平よりもやや下向きとして、ルツボ底からの多結晶成長を防ぐ必要がある。すなわち、ルツボ底での固液界面は、 90° よりも大きくする必要がある。そのためには、ルツボよりも下側から入熱する必要がある、ヒータ 2（ボトムヒータ）を設置した。マッシュルーム状の固液界面で成長させるために、ルツボ移動方式ではなく、ヒータ 1、2 の出力を下げて結晶成長させる方式とした。ヒータ出力を下げる際に、融液表面の温度を高温に保つため、ヒータ 3（トップヒータ）を設置した。

従来法のヒータは 1 系統であるのに対し、ヒータ配置（3）では、3 系統のヒータが必要である。よって、従来炉に対してヒータ電源を 2 系統増設する必要があるが、ここでは、1 系統ずつ 2 ステップでヒータ電源を増設した。第 1 ステップでは、ヒータ電源を 2 系統とし、図 2-8 に示すヒータ配置（1）、及び、図 2-9 に示すヒータ配置（2）で実験を行い、その後、第 2 ステップで、ヒータ電源を 3 系統として、ヒータ配置（3）（図 2-7）とした。

抜熱箇所は、ルツボ底の中心のみであるために、如何に抜熱を大きくするかが課題である。こ

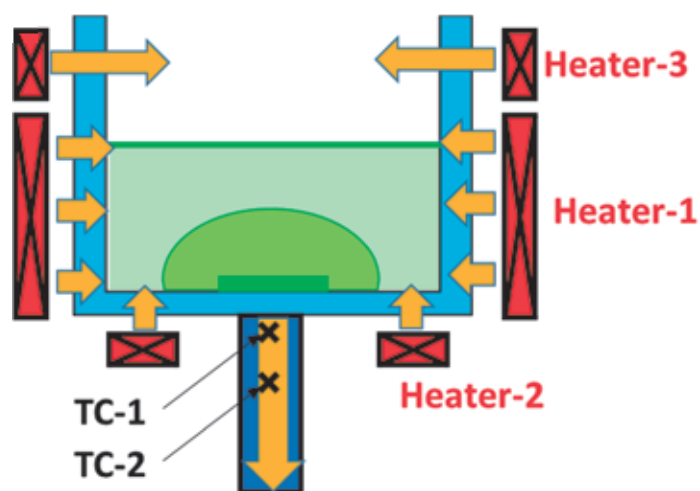


図 2-7 シングルシードキャスト炉の熱流
（ヒータ配置一（3））

れを実現するために、いくつかの対策を行った。ペデスタルは黒鉛製であり、その下端は水冷されたステンレス製のペデスタルに接触している。(1) 黒鉛ペデスタルの長さを、可能な限り短くして、水冷ペデスタルへの熱流量を大きくした。(2) ペデスタルの材質として、炭素材の中から、従来の熱伝導率 ($70\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) に対して、より大きな熱伝導率の炭素材 ($140\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) を導入し

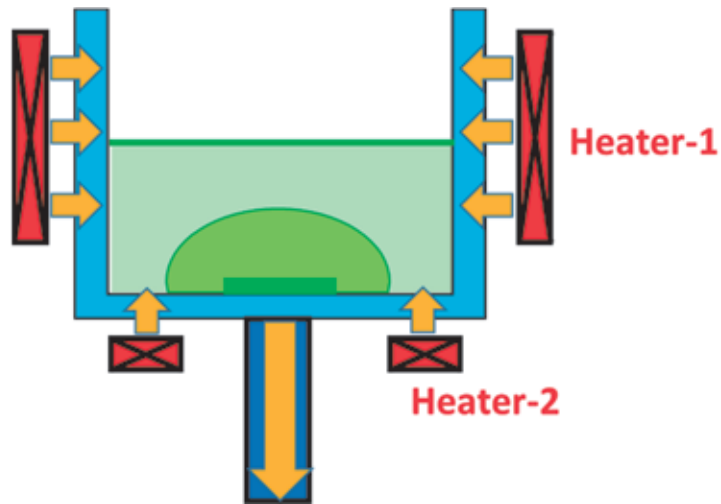


図 2-8 シングルシードキャスト炉の熱流
(ヒータ配置一 (1))

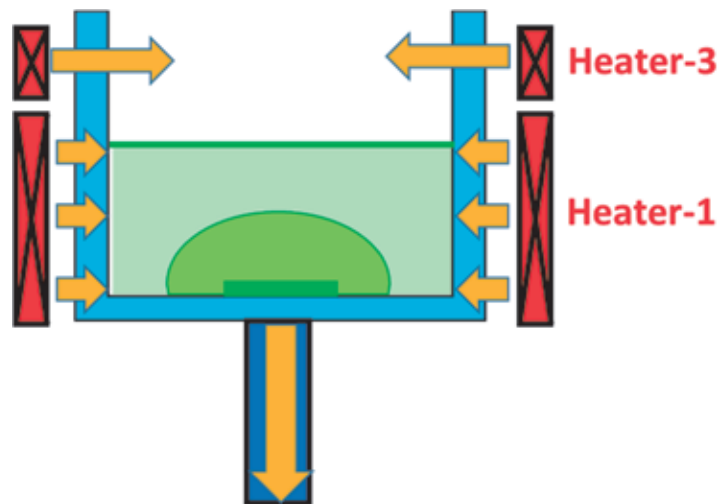


図 2-9 シングルシードキャスト炉の熱流
(ヒータ配置一 (2))

た。(3) ヒータから直接ペデスタルに入る熱流を低減した。(4) 炭素ペデスタルにアルゴンガスを流す機構を設けて、ルツボ底の冷却を行った。

また、実際に抜熱量を計算するために、ペデスタルに2個の熱電対を設置した(図 2-7 に示した TC-1、TC-2)。この2点の温度から温度勾配、及び、抜熱量を求めた。

<結晶成長条件>

石英ルツボは、内寸 500mm 角を用いた。石英ルツボの内側に、窒化珪素離型剤を塗布した。離型剤には、主に表 2-1 の4種類を用いた。窒化珪素粉末は、メーカーの異なる2種類である。離型剤 C1 は、純水+ポリビニールアルコール溶液(PVA)中に分散し、刷毛により塗布した。塗布後、アルゴン雰囲気中で焼成アニールを行った。離型剤 C2 は、純水に分散し、スプレーにて塗布

表 2-1 離型剤

離型剤		C1	C2	C3	C4
窒化珪素		A	B	B	B
メーカー		A社	B社	B社	B社
比表面積	(m ² /g)	6~8	6	6	6
粒子径	d10 (um)	0.23	0.6	0.6	0.6
	d50 (um)	0.68	1.7	1.7	1.7
	d90 (um)	2.1	3.2	3.2	3.2
純度	O (%)	<2	2.44	2.44	2.44
	C (%)	<0.2	-	-	-
	Fe (ppm)	<100	23	23	23
	AL (ppm)	<100	11	11	11
	Ca (ppm)	<50	6	6	6
	CL (ppm)	<50	-	-	-
α相率	(%)	>95	76	76	76
備考		上記はカタログ値	上記はメーカー分析値	上記はメーカー分析値	上記はメーカー分析値
溶液		H ₂ O+PVA	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O+添加物
塗布方法		刷毛	スプレー	スプレー	スプレー
焼結		Arアニール	大気アニール	大気アニール+Arアニール	大気アニール

表 2-2 多結晶原料の仕様

Resistivity	(Ωcm)	≥300
Donor	(ppba)	≤0.3
Acceptor	(ppba)	≤0.1
Carbon	(ppma)	≤0.2

後、大気中アニールを行った。離型剤 C3 は、離型剤 B にさらに追加でアルゴン雰囲気中アニールを行った。離型剤 C4 は、窒化珪素 C2 に添加物を加えて塗布したものである。

種結晶は、(100)方位の Cz シリコンを用いた。B ドープ、p 型で、抵抗率は $10\Omega\text{cm}$ 以上である。種結晶サイズは、 $200\text{mm}\Phi\times 20\text{mm}$ t で、表面をフッ硝酸でエッチングして用いた。原料はシーメンス法ポリシリコンを用いた。仕様は表 2-2 に示す。ドーパントは B で、抵抗率 $2\Omega\text{cm}$ となるようにドープした。チャージ量は、当初 30kg とした。結晶サイズは、 500mm 角 $\times 50\text{mm}$ H である。30kg チャージで育成条件を最適化した後、60kg チャージで、結晶高さを 100mm とした。

2-3 FT-IR 法

本研究では、酸素濃度、及び、炭素濃度の測定に、フーリエ変換型赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR 法）を用いた。赤外吸収法は結晶材料において、格子

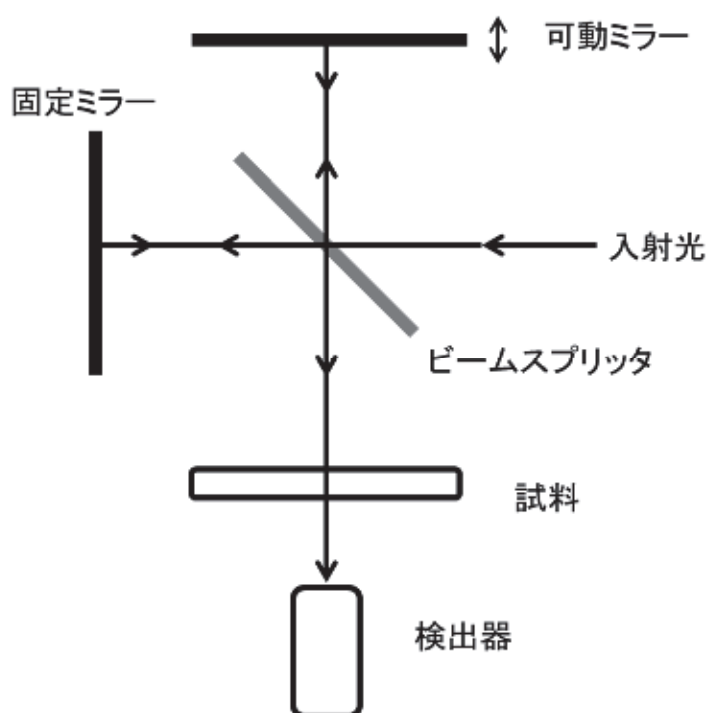


図 2-10 フーリエ変換型赤外分光器

振動や不純物の振動を測定する方法である。シリコン結晶において、格子間酸素、及び、置換型炭素は、1106cm⁻¹、及び、607cm⁻¹ に吸収ピークをもち、これらの吸収ピークから酸素濃度、及び、炭素濃度を求めることができる。分光計には、マイケルソン干渉計（図 2-10）を使用する。ビームスプリッタで分割された入射光はのう一方は固定ミラーで、もう一方は可動ミラーで反射された後合流し、光路差によって干渉する。この干渉パタンのフーリエ変換で、吸収スペクトルを求める。

赤外吸収係数から不純物濃度を求めるには、ランバート・ベールの法則

$$I / I_0 = \exp(-\alpha t) \quad (1-1)$$

を用いる。ここで、 I は透過光強度、 I_0 は入射光強度、 α は線吸収係数、 t は試料厚みである。 α は、不純物濃度に比例する量であり、よって、既知の濃度の標準試料で検量線を作成すれば、不純物の濃度が求められる。この、吸収係数と不純物濃度の関係は、格子間酸素、及び、置換型炭素濃度に関して、JEITA 規格にも定められている[34-36]。本研究においては、測定試料は、厚み 2mm にて両面鏡面仕上げとして、測定を行った。

2-4 X線ラング法

本研究では、転位分布を評価するために、X線ラング法[37]を用いた。X線 Lang 法は、X線回折を用いて、単結晶中の歪分布を測定する装置である。シリコン結晶の中の転位分布の観察に用いられる。図 2-11 に Lang 法の模式図を示す。X線が単結晶に入射すると、入射 X線に対してブラッグ角で回折する。図 2-11 のような配置で、X線を入射すると、ブラッグ反射した回折 X線のみが、スリットを通過してフィルムに到達する。試料とフィルムをスキャンすることで、フィルムに回折 X線の分布（Lang 像）が撮影される。

本研究においては、2mm 厚の試料を用いて、(2 2 0)、及び、(4 0 0) 回折像を撮影した。

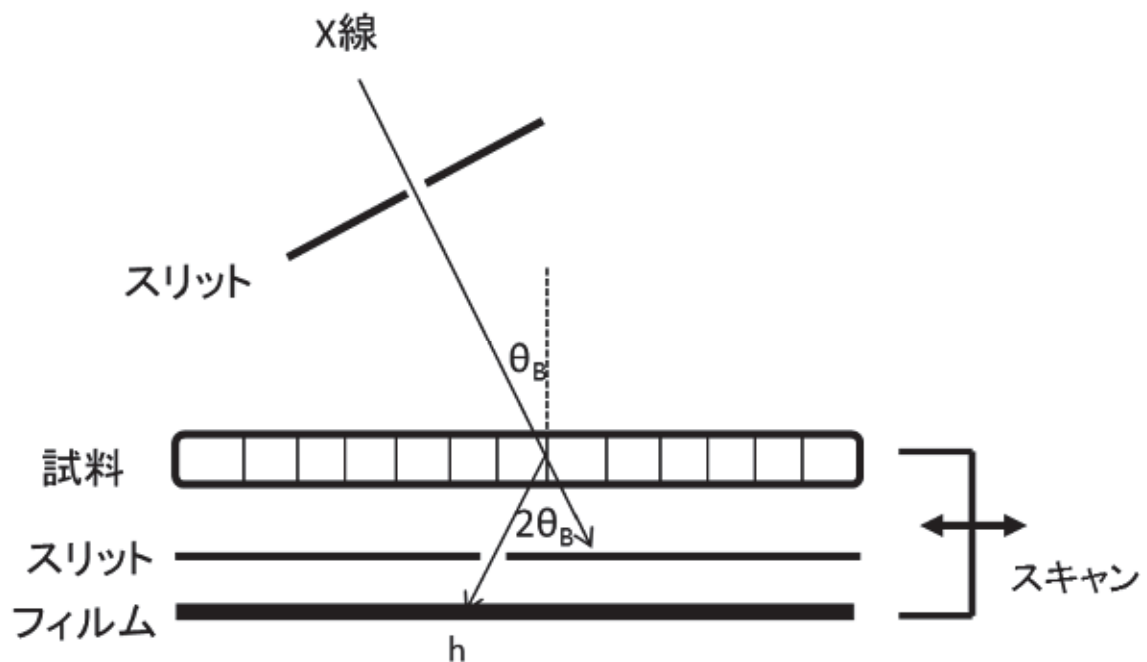


図 2-11 XRT の模式図

2-5 セコエッチング

本研究では、転位の観察に、セコエッチング法を用いた。セコエッチングは転位を選択的に腐食し、ピットを形成する選択エッチングのひとつである。

シリコンのエッチングの課程は、酸化剤による表面酸化と、弗酸による酸化膜の溶解で成り立つが、結晶欠陥はそのまわりの欠陥のない部分にくらべて酸化速度が速いために、ピットとなる。シリコンの選択エッチングには、Sirtl[38]、Dash[39]、Wright[40]、Secco[41] などがある。ここでは、広く使用されている Secco を用いた。その組成は、50%弗酸とモル濃度 0.15 の重クロム酸水溶液 ($K_2Cr_2O_7$) の体積比 2 : 1 である。

評価する試料の表面を、コロイダルシリカによる化学機械研磨により、鏡面に仕上げた。セコエッチングの手順は、前洗浄を含めて、

- (1) 硫酸+過酸化水素水 (体積比 4 : 1) 10分
- (2) 純水リンス 10分
- (3) 希弗酸 (5%) 1分
- (4) 純水リンス 10分
- (5) セコ液 1～3分

(6) 純水リンス 10分

である。エッチピットは、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡にて観察した。

第3章 シングルシード法による単結晶成長

本章では、シングルシードキャスト法による単結晶成長について述べる。本研究では、シードキャスト成長実験を2段階で行った。第1段階は、小型実験炉にて100mm ϕ ×80mmHの結晶成長実験、第2段階は、大型実証炉を用いた500mm角インゴットの成長である。第一段階では、一方向成長のシードキャスト法で基礎実験を行い、炭素濃度低減、転位低減などの改善を行った。第二段階では、第一段階の改善を盛り込み、大型実証炉を製作し、シングルシードキャスト法による結晶成長を行った。3-1節では小型実験炉の結果を、3-2節以降は大型実証炉での結果に関して述べる。

3-1 実験炉による単結晶成長

大型シードキャスト炉を設計、製作するために、まず、小型炉にてシードキャスト成長実験を行った。実験の目的は、①シードキャスト法にて単結晶が育成できることを確認すること ②ガス流制御を導入して炭素濃度を低減すること ③転位・残留歪を低減すること ④シードキャスト法の問題点を明らかにすること である。これらの結果を、大型実証炉の設計に盛り込むことにした。

実験炉で成長したインゴットの写真を図3-1に示す。これらのインゴットは、上記①②③を目的に条件を変えて成長したものである。ここでは①種結晶からの単結晶成長について議論し、②炭素濃度に関しては第5章に、③歪・転位に関しては第4章にて議論する。

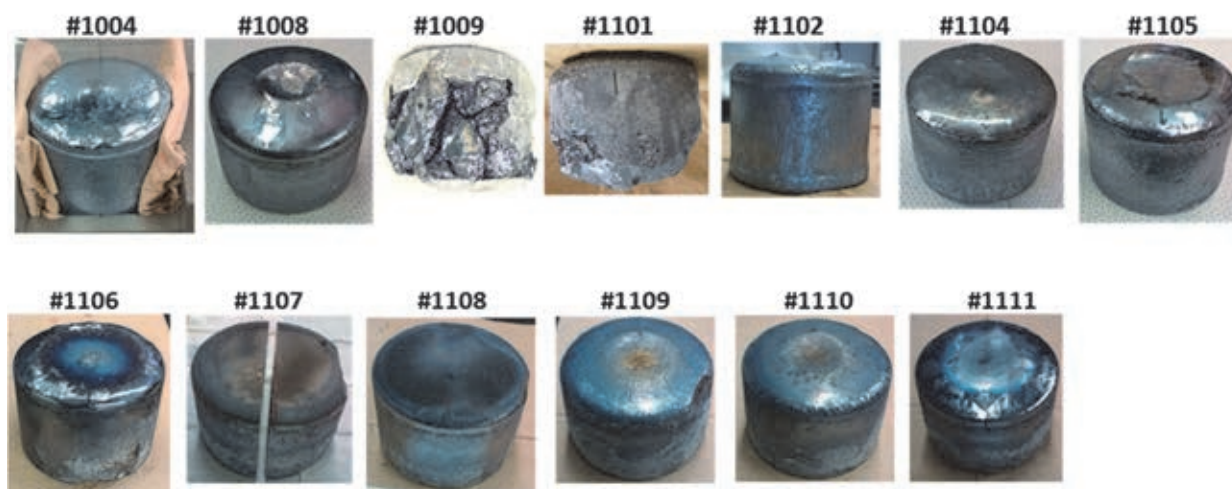


図3-1 実験炉で成長した結晶

種結晶を用いて単結晶成長を試みた3個のインゴット断面の写真を、図3-2に示す。結晶Cの断面には、縦方向に長い結晶粒が見られる。装填時に、ルツボ底にセットしていた種結晶は、(c)には観察されないことから、種結晶は溶解工程で全て解けてしまったと考えられる。種が溶けてしまったので、通常のキャスト結晶成長と同じであり、ルツボ底で成長核が発生し、ルツボが降下するに伴い、結晶が上方向に成長する。そのため、結晶粒が上方向に伸びた形となっている。

結晶Bの断面において、インゴットの中心付近では、ボトムからトップ付近まで粒界がなく、単結晶が成長している。

結晶Aの断面は、ボトムには、厚さ15mmの種結晶があり、その上に、山のような形をした多結晶シリコンが見える。この多結晶シリコンは、溶解工程で溶けきれなかった原料シリコンである。この原料シリコンから多結晶が成長している。成長した多結晶粒は、最初は原料シリコン表面に垂直方向に伸び、その後、上方向に向いている。

結晶A、B、Cの成長時の温度とルツボ位置の概略を図3に示す。それぞれの結晶の条件の違いは、昇温後、最高温度での保持時間であり、それ以外の条件は同じである。結晶Aは、高温での保持時間が短いために、原料シリコンが解けきる前に融液温度が下がって成長が始まってしまったと考えられる。一方、結晶Cは、高温での保持時間が長すぎたため、種結晶まで溶解してしまった。結晶Bは、原料は全て溶解し、種結晶は溶けきれない最適な条件である。

黒鉛ルツボの下には、熱電対が設置してあり、温度をモニターすることができる。この温度は、種の溶解とも関係する。融液中に種結晶が固体で存在するとき、種と融液の接する温度は融点である。種結晶が溶けて無くなってしまうと液温は融点から上昇する。この温度変化がルツボ底の温度にも現れ、種が溶けるまでは、ルツボ底温度が緩やかに上昇し、種結晶が溶けてしまうと、ルツボ

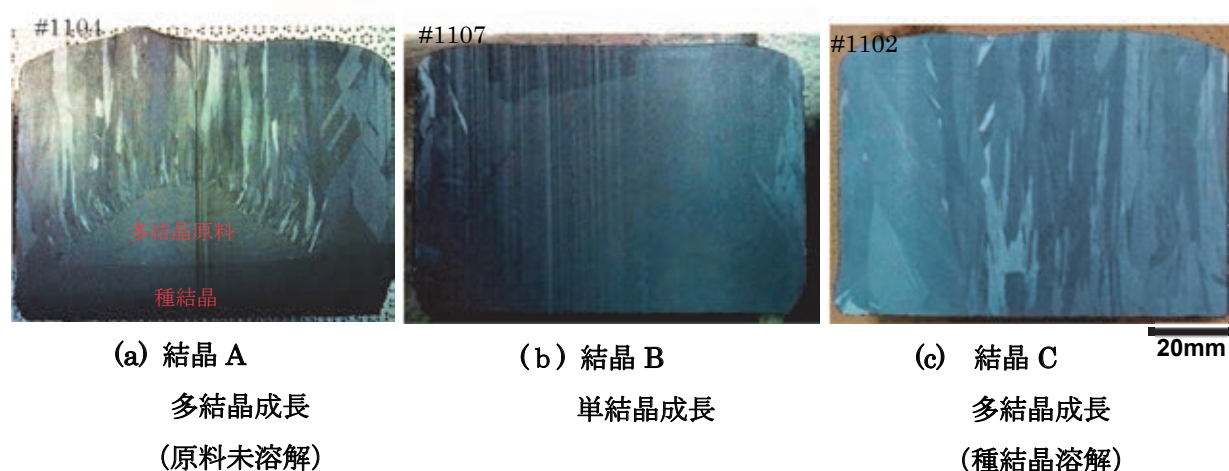


図 3-2 実験炉で成長した結晶断面

底温度は急激に上昇する。しかしながら、ルツボ底温度が急上昇しだしたときにはすでに種結晶はなく、温度変化で種結晶溶解程度を判断するのは難しい。ここでは、原料を融解して種結晶を残す条件を、実験的に求めた最適時間とした。

結晶 C の断面写真において、右端付近の結晶粒の形は、下から上に成長するにしたがって、外側からやや内側に向かって伸びている。これは、結晶成長がルツボ側壁から始まることを示している。シードキャスト法において、ルツボ壁から結晶が成長しているということは、種結晶からの結晶方位を継いだ単結晶成長ではなく、ルツボ壁で発生した成長核からの成長により多結晶化することとなる。シードから単結晶が成長している結晶 B においても、ルツボ壁からは多結晶が成長している。また、直線状に伸びる粒界がみられるが、これは双晶による $\Sigma 3$ 粒界である。 $\Sigma 3$ 粒界が発生すると、その粒界は成長とともにインゴット内側に向かって進み、単結晶領域を狭めてしまう。よって、ルツボ壁から結晶成長させないことが必要である。

ルツボ壁からの結晶成長を抑えるためには、ルツボ付近の温度勾配を、内から外に向かって高温になるようにすればよい。そのためには、ペDESTALからの抜熱の面内分布を最適化すればよい。例えば、ルツボ台の外側の断熱強化によって実現可能である。

以上の結果をまとめると、小型実験炉において、シードキャスト法による単結晶成長が可能であることを確認した。課題として、溶解工程で種結晶を全溶解せずに成長工程へ移行する方法の確立と、ルツボ壁からの多結晶成長の抑制 があげられる。

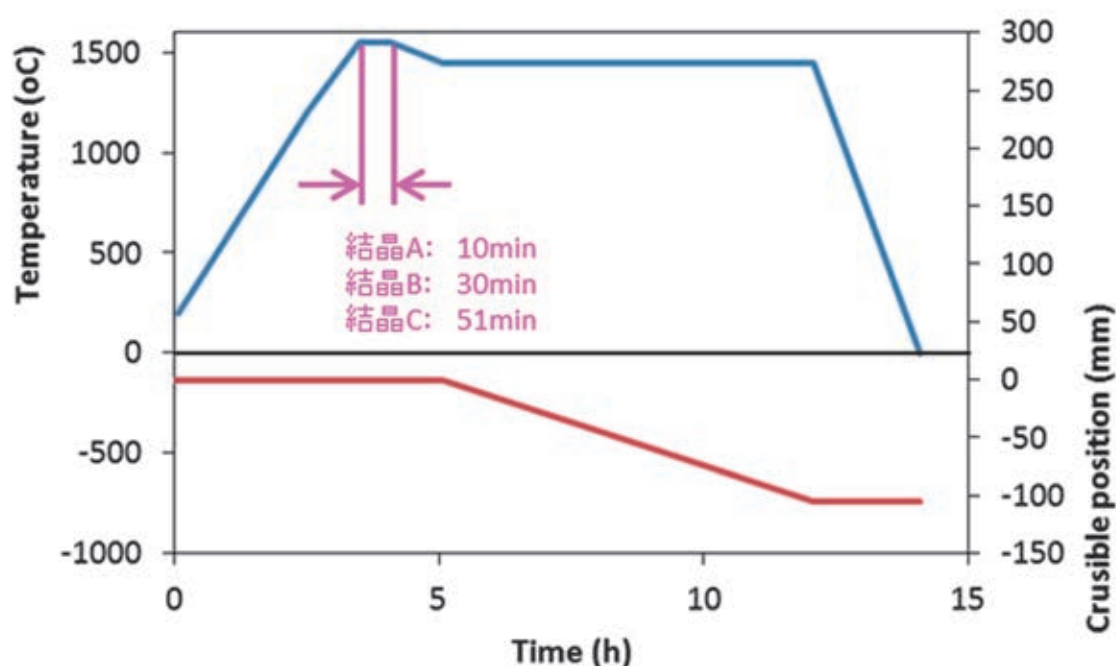


図 3-3 結晶 A, B, C の成長条件

大形実証炉においては、ルツボ底の温度測定に加えて、液温のモニタリングを行うことで、種結晶の溶解程度の把握を行うようにした。また、熱流方向をルツボからシリコン融液に向かうようにヒータ、ペDESTAL、断熱材等の配置を設計し、ルツボ底、及び、ルツボ壁からの多結晶成長抑制を試みた。

3-2 実証炉による多結晶成長

500mm 角の多結晶シリコンを成長する市販のキャスト炉を改造して、シングルシードキャスト炉を製作した。改造する前に、従来の方法で、多結晶シリコンインゴットを成長した。この多結晶シリコンは、改造後のシードキャスト単結晶との比較のための、リファレンス結晶とした。

図 3-4 に、成長した多結晶インゴットの写真を示す。結晶サイズは、500mm 角×高さ 210mm で、結晶重量は 130kg である。結晶表面はやや緑がかった色であり、金属光沢は無い。インゴット表面には、数 mm 程度大きさの結晶粒界がみられる。また、結晶上面には、SiC 及び窒化珪素の析出物の発生がみられる。SiC 析出物は、炉内で発生した CO ガスによる炭素混入が原因であり、イ

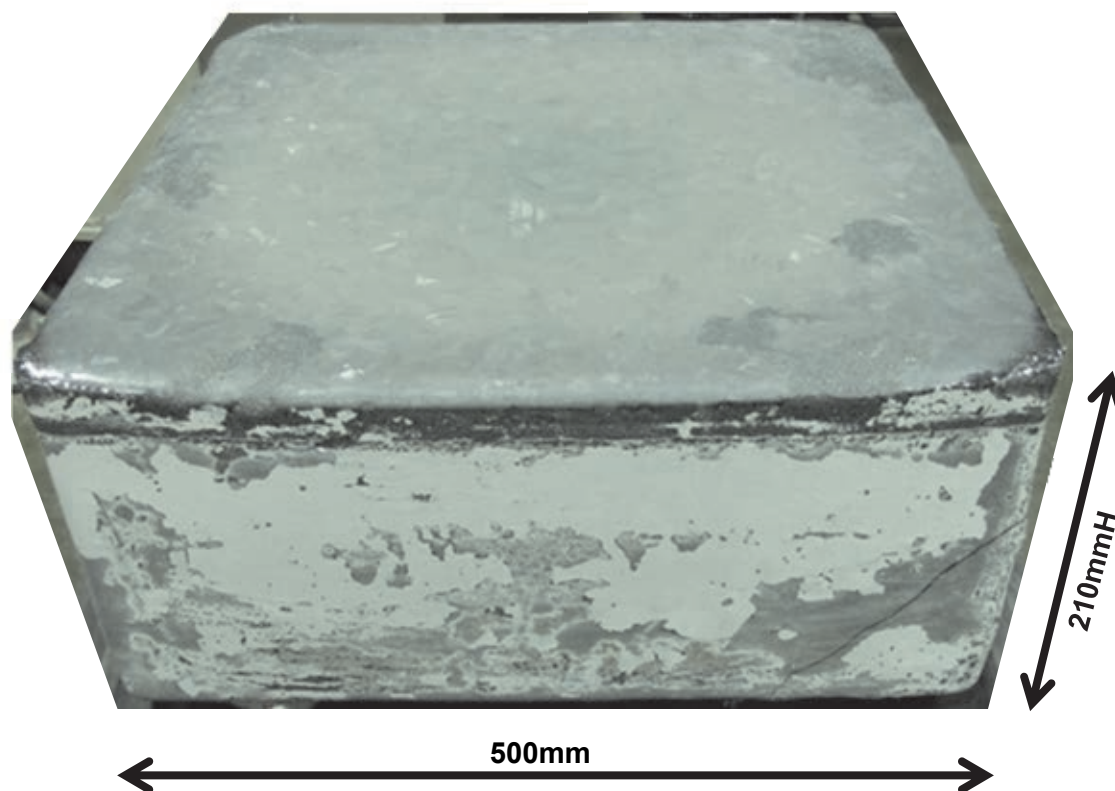


図 3-4 キャスト炉で成長した多結晶シリコンインゴット

ンゴット表面に光沢がないのも炭素汚染の影響である。また、窒化珪素析出物は、石英に塗布した離型剤がシリコン融液にとけて、析出したものである。

結晶側面に白い部分がみられるが、これは、離型剤である。また、結晶側面には小さな突起があり、その突起は離型層を貫通して石英と接触していると思われる。結晶にカケやクラックがみられるのは、石英とシリコンの接触が原因で、固化後の冷却で、シリコンと石英の熱膨張率の差による応力で、クラックが発生したと考えられる。

図 3-5 にインゴット断面の写真を示す。結晶粒は結晶のボトムからトップへとつながっている。結晶成長方向は、中心から外側に若干広がっている。しかしルツボ壁では、ルツボ壁から結晶側へ成長している部分もある。ルツボ壁付近の温度勾配を変更したほうがよさそうである。

以上より、この結晶成長の問題点は、炭素汚染と離型剤の完全性であった。炭素汚染は、ガス流れを制御する改造で、解消できる。離型剤の完全性は、最適な離型剤を使用することで解決できる。これらの議論は、第 5 章、及び、第 6 章にて述べる。



図 3-5 キャスト炉で成長した多結晶シリコンインゴットの断面

3-3 実証炉による 50mmH 単結晶成長

第2章で示したように、市販炉を改造して、シードキャスト法の実証炉を製作した。実証炉での実験は、最初に 30kg の少量チャージで、500mm 角×高さ 50mmH のインゴットで実験を行い、単結晶成長の目途を立ててから、60kg チャージでインゴット高さ 100mmH の実験を行った。

インゴット高さ 50mm 結晶の成長は、2 系統のヒータ電源で行った。最初のヒータ配置は、図 3-6(a) である。

図 3-7 に、最初に成長したインゴット (1) の写真を示す。(a) はインゴット表面、(b) はインゴット断面の写真である。結晶表面は、レファレンスの多結晶 (図 3-4) と異なり、金属光沢をしている。これは、ガス流制御によって炭素汚染が低減されたためである。炭素汚染低減に関しては、第5章で述べる。インゴットの表面は平坦ではなく、凹凸がある。これは、結晶がルツボ底から一方向成長したのではなく、融液表面からも成長したことによる。図 3-7(b) の断面において、矢印で示したところに、線状に境界が見られる。境界より下は、ルツボ底からの成長した結晶であり、境界より上は、融液表面から成長した結晶であり、この境界は最後に固化したところである。

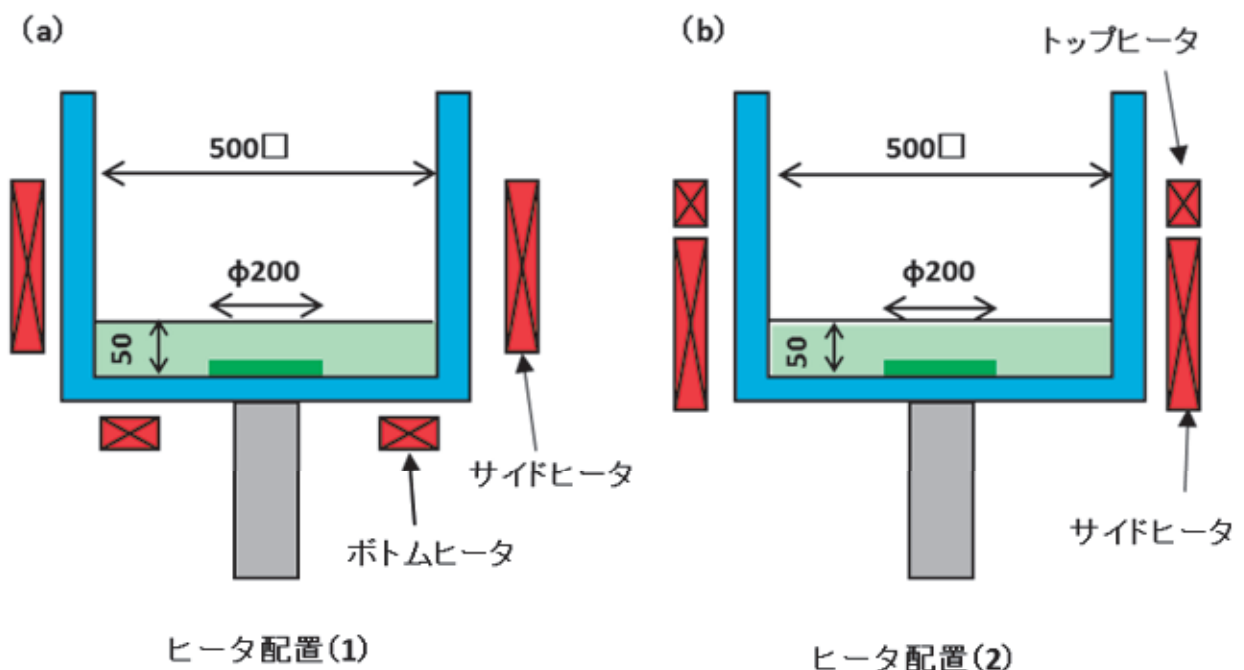


図 3-6 電源 2 系統のヒータ配置

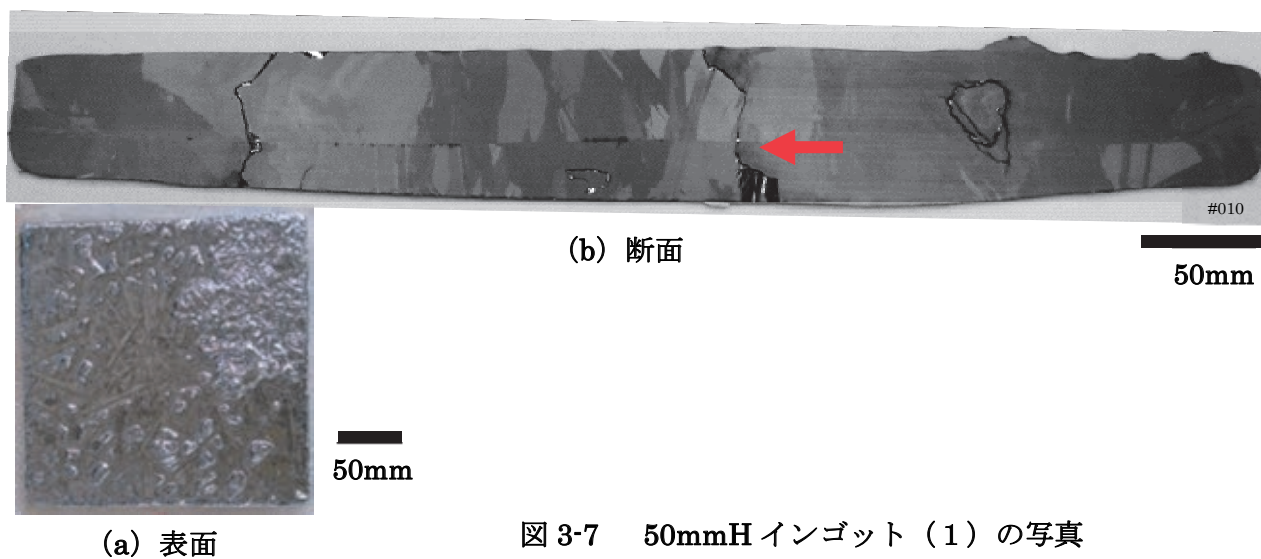


図 3-7 50mmH インゴット (1) の写真

表面の凹凸は、図 3-8 の模式図で説明できる。結晶表面の温度が下がると、結晶表面にデンドライト成長が起こる (図 3-8(a))。シリコンは、液体よりも固体の方が高い熱輻射率であるために、融液表面で固化すると熱の輻射が大きくなりさらに冷却され、デンドライト成長が広がり、やがて液体表面が全て固化する (図 3-8(b))。デンドライト成長は、 $\langle 112 \rangle$ あるいは、 $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びる

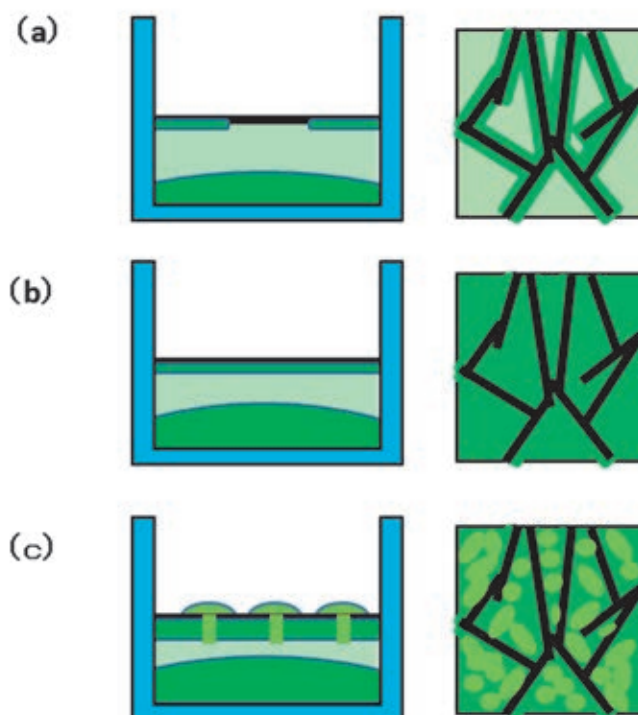


図 3-8 表面結晶化による表面の凹凸

[42,43]ため、表面には直線状の模様がある。表面が固化まると、シリコン融液は閉じ込められる。閉じ込められた融液が固化すると体積が 10%増加するので、その体積膨張分の融液が表面層を突き破って吹き出し、そこで固化する。噴き出す場所は、デンドライト同士の間の領域（固化が遅れた場所）である。こうして、表面の凹凸ができる。

単結晶成長のためには、まずは、融液表面からの結晶化を防止しなければならない。表面結晶化の原因は、ルツボ底への抜熱よりも、融液の上方向への抜熱の方が大きいことである。上方向からの入熱を増加するために、**図 3-6(b)**のヒータ配置（2）とした。ヒータ電源が 2 系統しかないため、ボトムヒータを取りやめて、トップヒータを設置して独立に制御できるようにした。サイドヒータは、ルツボより低い位置からも入熱することで、マッシュルーム成長を行う。

図 3-9 に、ヒータ配置（2）で成長したインゴット（2）の写真を示す。インゴット（1）同様に、融液表面からの凝固が発生し、**図 3-9(b)** の矢印の境界位置までトップ側から成長している。インゴット（1）と比較すると、境界は上側にあり、トップヒータの効果が確認できた。そこで、トップヒータの出力を増加して結晶成長を行った。

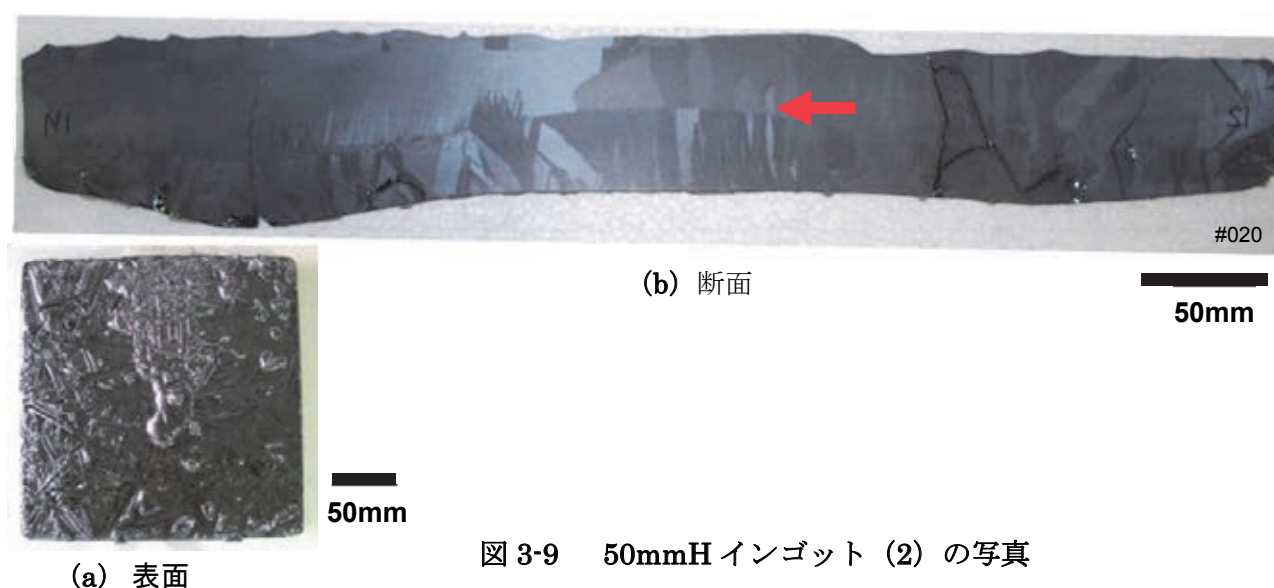
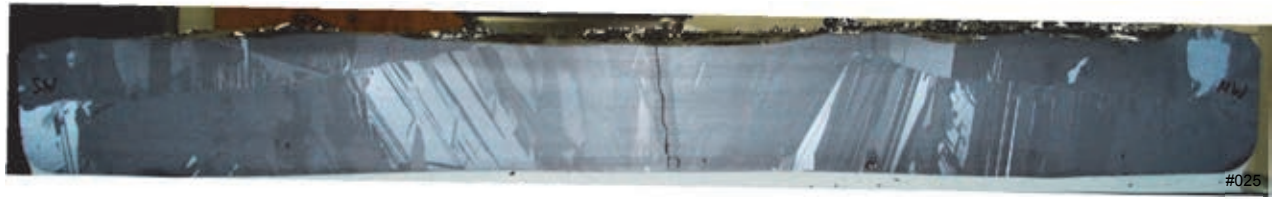


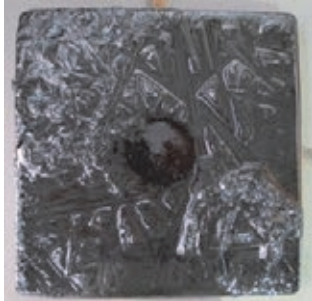
図 3-9 50mmH インゴット（2）の写真

図 3-10 に、トップヒータ出力を増加して成長したインゴット（3）の写真を示す。トップヒータの出力は、インゴット（2）が 5kW であったのに対し、インゴット（3）は、27kW である。**図 3-10(b)** をみると、インゴット中心部は、ボトムからトップまで一方向に凝固している。結晶上面（**図 3-10(a)**）には、一方向で成長した部分が、平坦な円状領域として現れている。その外側は、インゴット（1）（2）と同様の凹凸形状をしており、融液表面のデンドライト成長である。尚、インゴット（3）の断面において、結晶中心付近の粒界の伸びている方向は、中心から外に向かう方



(b) 断面

50mm



50mm

(a) 表面

図 3-10 50mmH インゴットの写真 (3)

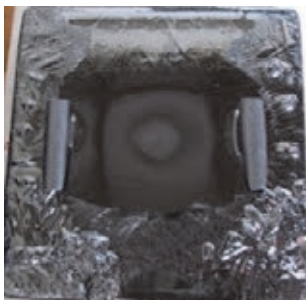
向であり、マッシュルーム的に成長していることが分かる。

インゴット (1) (2) (3) の成長時、ルツボ底中心には $200\text{mm}\Phi \times 20\text{mm t}$ の種結晶を装填していたが、全て溶解してしまっていた。原因は、ペDESTALの抜熱が少ないこと、又は、融解プロセス温度が高いことが考えられる。ペDESTALの抜熱対策として、①ペDESTALの長さ短縮、②ペDESTALのガス冷却を行った。①は現状配置が可能な改造で、約10%の短縮を行った。②はペDESTALの中心にガスを流す機構を設け、アルゴンガスを流してペDESTALを冷却した。融解プロセス温度の対策には、ルツボ底の熱電対に加えて、融液側にも熱電対を追加して、両者の温度上



(b) 断面

50mm



50mm

(a) 表面

図 3-11 50mmH インゴット (4) の写真

昇をおさえるようにした。

これらの対策を施し、成長したインゴット（４）の写真を図 3-11 に示す。種結晶は溶けずに残っており、その上に単結晶が成長していた。種結晶よりも外側の部分も、この断面の範囲では、ボトムからトップまでの一方向成長していた。

しかしながら、原料の溶解が不十分であった。図 3-11(b) の断面において、左右の種結晶の無い部分で、ボトムから 10mm 程度の高さに多結晶の溶け残りがみられる。種結晶を溶解せずに原料を溶解する条件を見出すことが課題である。

高さ 50mm 結晶にて単結晶性成長を確認できたので、高さ 100mm の成長を行った。

3-4 実証炉による 100mmH 単結晶成長

高さ 100mm の結晶成長のために、ヒータ電源を 1 台追加して、図 3-12 のヒータ配置（３）とした。前節の高さ 50mm における融液表面の結晶化回避のためのトップヒータに加えて、マッシュルームの固液界面を作るための、ボトムヒータを追加した。さらに、トップ方向への熱逃げ対策として、ルツボ上の断熱を強化した。断熱材の厚みを 2 倍以上にした。

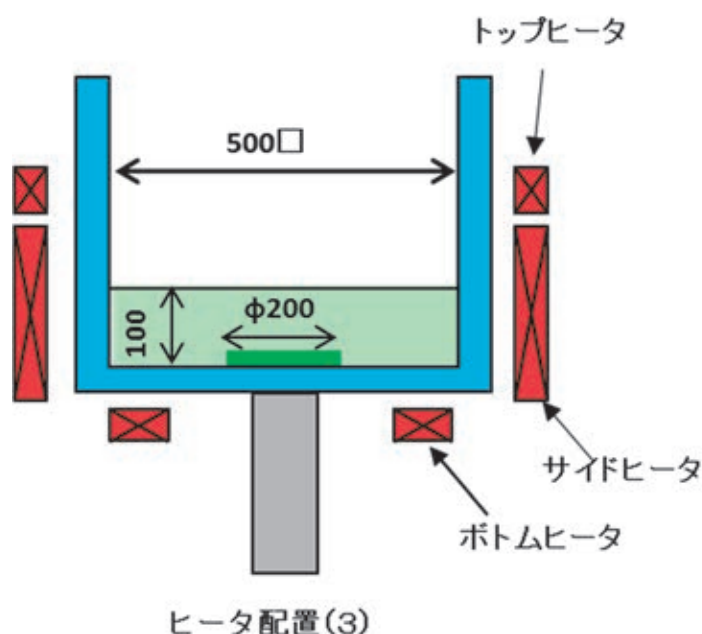


図 3-12 電源 3 系統のヒータ配置

100mmH で最初に成長したインゴット（5）の表面、及び、断面写真を図 3-13 に示す。結晶表面には、デンドライト成長がみられ、断面写真に記した矢印の位置まで、トップから凝固していた。

デンドライト成長を防止するため、トップヒータのパワーを増加させて、インゴット（6）を成長した（図 3-14）。ボトム側からの成長は 90mm 高さまでに改善した。

さらに、ルツボ底からの抜熱を増加するため、ペデスタルの材質を変更した。黒鉛材料には、いくつもの種類があるが、ペデスタルは重たいインゴットを支えるために、強度の強い材料を用いていた。抜熱強化のため、強度よりも熱伝導率を優先した材料へと変更した。室温における熱伝導率は、70 W/(mK) から 140 W/(mK)へと倍増した。尚、圧縮強さは、135 MPa から 110 MPa となった。

図 3-15 に、ペデスタル変更後に成長したインゴット（7）の写真を示す。ボトムからトップまで一方向に成長した。インゴット表面も、平坦な領域が広がっていた。

しかしながら、インゴット（5）（7）では、種結晶が溶解してしまい、多結晶となっている。融解工程にて、種結晶が溶けてしまわないように、ルツボ底温度、及び、融液温度をモニターしながらヒータ制御を行った。融液測定のために、放射温度計を設置した。図 3-16 に示すインゴット（8）（9）（10）では、種結晶は溶解せずに、単結晶が成長できた。

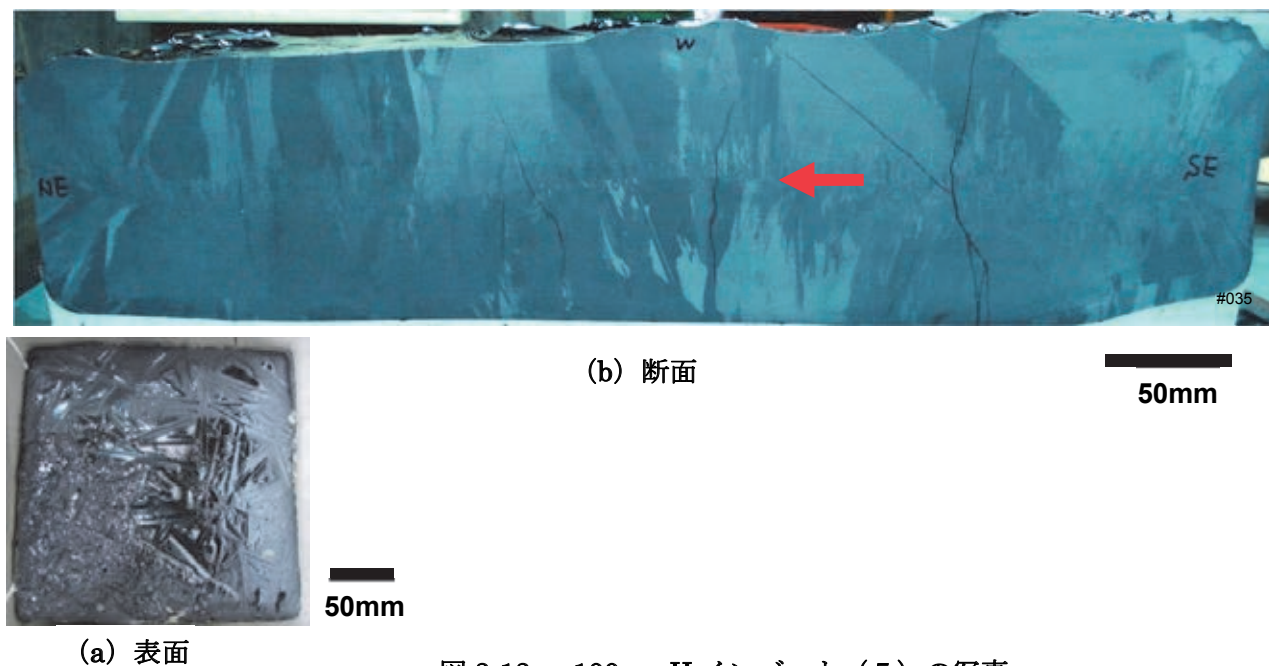
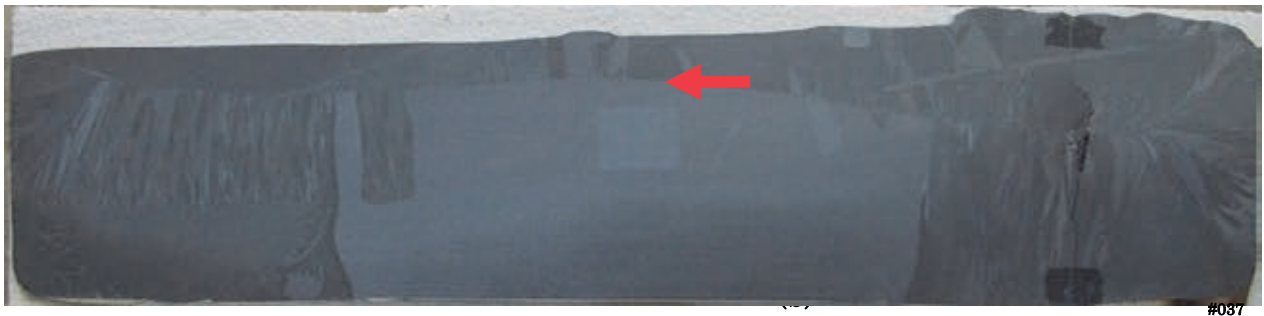
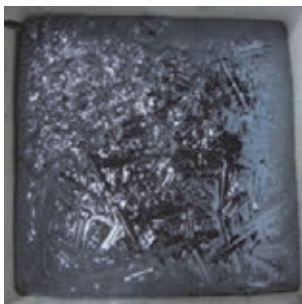


図 3-13 100mmH インゴット（5）の写真



(b) 断面

50mm



50mm

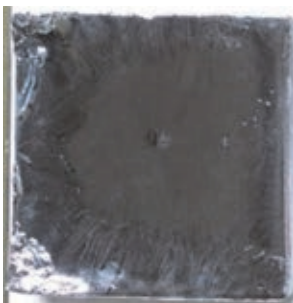
(a) 表面

図 3-14 100mmH インゴット (6) の写真



(b) 断面

50mm



50mm

(a) 表面

図 3-15 100mmH インゴット (7) の写真

インゴット（８）では、ペデスタルの冷却ガス流量を 2.5 倍にし、インゴット（９）及び（１０）ではこれに加え、ペデスタル付近の断熱材を調整して、下方向の抜熱を強化したものである。横方向の単結晶領域の広がりが改善できた。

(a) インゴット（８）



(b) インゴット（９）



(c) インゴット（１０）



図 3-16 100mmH インゴットの写真

横方向にさらに単結晶を成長するには、さらにペDESTALからの抜熱量を増やすことが必要である。

ペDESTALに設置したペア熱電対で測定した温度勾配からペDESTALの抜熱量を求めて対策を議論する。図3-17にペDESTAL付近の模式図を示す。ペDESTALに設置した熱電対は、石英ルツボから15mm離れたTC-1と、そこからさらに40mm離れたTC-2である。ペDESTALの上には、20mm厚の石英ルツボがあり、その上には種結晶がある。結晶育成中のTC-1、及び、TC-2の温度は、それぞれ、365℃、及び、305℃であった。

ペDESTALからの単位断面積当たりの熱流 F_p は、ペDESTALの温度勾配 $(\Delta T/\Delta z)_p$ から求められる。

$$F_p = \kappa_p \times (\Delta T/\Delta z)_p \quad (3-1)$$

ここで、 κ_p は、ペDESTALの熱伝導率である。ペDESTALをからの全抜熱量は、ペDESTALの断面積を S_P とすると、

$$Q_P = S_P \times \kappa_p \times (\Delta T/\Delta z)_p \quad (3-2)$$

である。 $(\Delta T/\Delta z)_p$ は、TC-1 と TC-2 の測定温度から求められ、1500 K/m である。 κ_p は、黒鉛剤

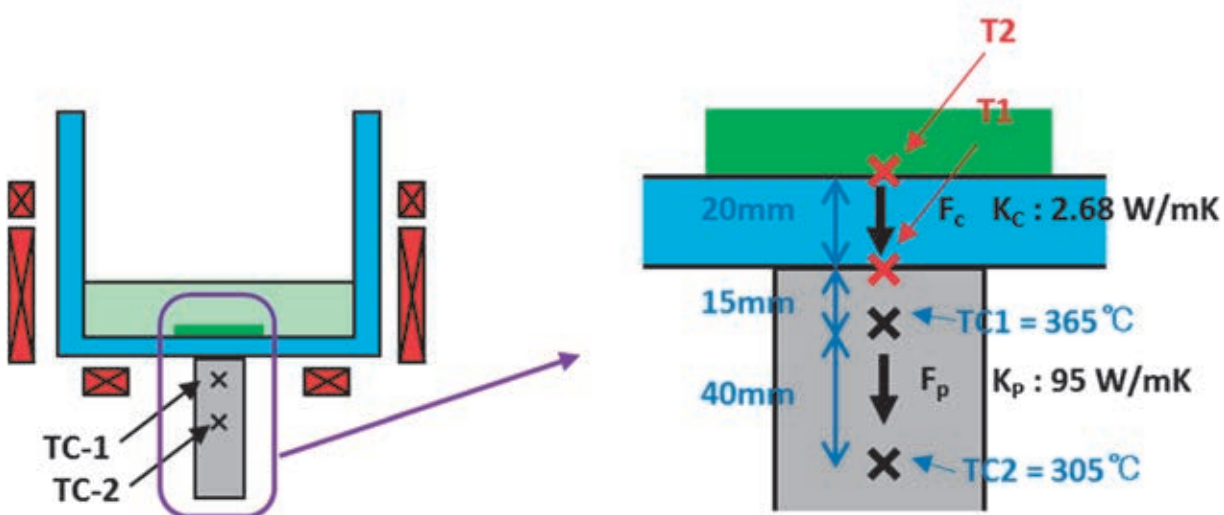


図 3-17 ペDESTAL付近の模式図

の 500℃の値である 90 W/mK を用いると、 Q_p は、**680W** となる。

石英ルツボの熱流 F_c も、同様に石英ルツボの温度勾配 $(\Delta T/\Delta z)_c$ と石英の熱伝導率 κ_c より、

$$F_c = \kappa_c \times (\Delta T/\Delta z)_c \quad (3-3)$$

である。ペデスタルの直径が、石英の厚みに対して充分大きいとすると、ペデスタルの中心位置では、ペデスタルの熱流 F_p と石英ルツボの熱流 F_c は同じであるので、石英ルツボの温度勾配は、

$$(\Delta T/\Delta z)_c = (\kappa_p / \kappa_c) \times (\Delta T/\Delta z)_p \quad (3-4)$$

となる。 κ_c を、石英の 950℃の熱伝達係数 2.68 W/mK とすると、石英ルツボの温度勾配は、50,373K/m となる。ペデスタルの先端温度 T_1 は、ペデスタルの温度勾配から、 $T_1 = 387^\circ\text{C}$ であり、石英ルツボの上の温度は、石英の温度勾配から、 $T_2 = 1394^\circ\text{C}$ である。つまり、石英ルツボ 20mm 厚の両端で、1007℃の温度差がある。黒鉛と石英の熱伝導率の差が 34 倍であり、石英ルツボの熱流が抜熱を律速していると考えられる。

現状のペデスタルの抜熱量とヒータ入熱を比較する。結晶成長字のトップヒータ、サイドヒータ、及び、ボトムヒータの出力は、それぞれ、22 kW、6.5 kW、及び、3.5 kW であった。合計すると 32kW である。この入熱に対して、ペデスタルから抜熱量は、0.68 kW であり、入熱量に対して 1/47 である。少なくとも、ボトムヒータからの入熱分は抜熱できなければ、マッシュルーム形状の固液界面は難しく、1桁程度の抜熱強化が必要と思われる。

抜熱量を増加させる方法を考察する。ルツボの上端の種結晶から、ペデスタル下端の水冷位置までの熱伝導を図 3-18 のように単純化して考える。境界条件は、ペデスタルの下端温度 T_0 を水冷の 30℃、ルツボの上端温度 T_2 を種結晶温度の 1391℃とする。その間、ルツボとペデスタルの2つの部材があり、その接点温度を T_1 とする。ペデスタルの長さを L_p 、ルツボの厚みを L_c とすると、単位当たりの熱流は、

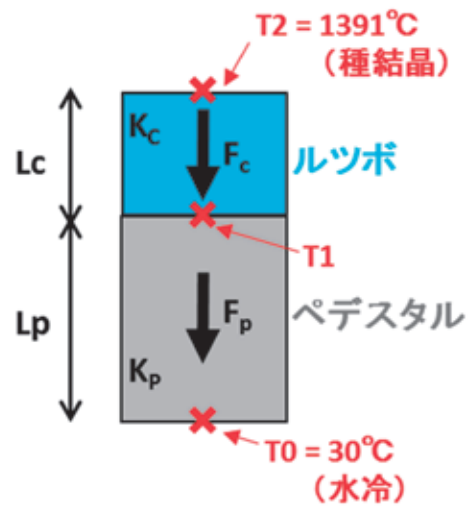


図 3-18 ペデスタルとルツボの熱流

$$F_p = K_p (T_1 - T_0) / L_p \quad (3-5)$$

$$F_c = K_c (T_2 - T_1) / L_c \quad (3-6)$$

ルツボとペデスタルの熱流が等しいとすると、 $F_p = F_c$ であるので、

$$K_p (T_1 - T_0) / L_p = K_c (T_2 - T_1) / L_c \quad (3-7)$$

より、

$$T_1 = (K_c L_p T_2 + K_p L_c T_0) / (K_c L_p + K_p L_c) \quad (3-8)$$

これを、(3-6) に代入して、

$$F_c = (T_2 - T_1) \times K_p K_c / (K_c L_p + K_p L_c) \quad (3-9)$$

となる。(3-9) 式に、現状の数値を入れて考えると、

- ① ペデスタル長さを 10% 短縮 → 熱流 2.8% 増加

- ② ペDESTAL長さを 1/2 に短縮 → 熱流 15.7%増加
- ③ ペDESTALの熱伝導率 2 倍 → 熱流 15.7%増加
- ④ ルツボ厚を 1/2 に薄化 → 熱流 57.3%増加
- ⑤ ルツボを黒鉛にする（熱伝導率 34 倍） → 熱流 341%増加
- ⑥ ペDESTAL直径を 2 倍にする → 熱流 400%増加

となる。①と③は実際に実施したが、効果はせいぜい 20%であった。それに対し、ルツボを黒鉛にすることで、3.4 倍、ペDESTALの直径を 2 倍にすることで 4 倍になる。これらを合わせると、1 桁以上の増加が見込まれる。

ガス冷却強化の効果は、現状の石英ルツボ下端の温度 387℃を下げる効果であるが、石英ルツボの温度差 1007℃を 300℃広げたとしても、30%程度の向上であり、倍増はできない。

この節の結果を以下にまとめる。シングルシードキャスト炉にて、500mm 角×100mmH のインゴットにて、単結晶の育成ができた。単結晶領域を広げるためには、ペDESTALの抜熱量を大幅に増加する必要がある。ペDESTALの太径化、及び、ルツボ材質変更によりペDESTAL抜熱量を 1 桁増増加することが可能であると考えられる。

第4章 転位

本章では、シードキャストにおける成長転位の発生について述べる。実験炉によるシードキャスト成長の結果から、種結晶に起因するリネージについて議論し、実証炉によるシングルシードキャスト成長の結果から、種結晶と成長結晶の界面の転位発生について議論する。これらにより、 $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下の低転位密度結晶成長方法を提案する。

4-1 シングルシードキャストの転位

シリコン結晶中の転位は、電氣的に活性であり、PL 法[44,45]や CL 法[46] EBIC 法により観察されている。また、太陽電池用ウェーハにおいて、転位密度が少数キャリアライフタイムに影響することが報告されており[9,47-49]、転位密度が $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ から増加するに従い、ライフタイムが $300 \mu\text{s}$ から減少している。ライフタイムの減少は、太陽電池効率の低下を引き起こすため、転位密度は低く抑える必要がある。その目標値は、ライフタイムに影響しない範囲の、 $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ が目安となる。

キャストシリコンインゴットの転位には、結晶成長時に発生する成長転位と、結晶成長後に発生する塑性変形転位の2種類がある。後者は結晶成長完了後の結晶冷却中の熱応力によって発生する転位であり、冷却プロセス条件に対する転位や残留応力がシミュレーションや実験によって報告されている[50-54]。前者は、固液界面において、結晶側に存在する転位が伝搬するもの、或は、固液界面から新たに発生するものであり、成長プロセスに起因するものである。ここでは、シングルシードキャスト成長プロセスにより発生する、成長転位について議論する。後者は文献を参照されたい。

固液界面において、固体側に存在する転位には、固液界面に垂直になろうとする鏡像力[55]が働く。そのため、転位は固液界面に対して垂直方向に伝搬する。シングルシードキャストの結晶成長界面は、マッシュルーム状の上凸形状をしているために、それに垂直に伝播する転位は、その曲率に応じて分散していき転位密度が低くなると考えられる。

これらの成長転位は、種結晶や炭素析出物から発生すると考えられる。種結晶内に転位があり、それが種結晶表面に顔を出していると、成長結晶へと伝搬する。また、種結晶表面の歪や異物などによって、転位が発生する可能性がある。後者は、結晶成長中の炭素濃度が固溶度に達した時に SiC 析出物が固液界面に発生する。この析出物から転位や小角粒界が発生することが報告されている

[56]。我々の結晶では、炭素濃度は固溶度以下に低減されている（第5章）ので、結晶成長中の炭素析出物はない。よって、種結晶に起因する成長転位のみを評価した。

4-2 実験炉で成長した結晶中の転位

図4-1に、実験炉にて育成した $\Phi 100\text{mm} \times 80\text{mmH}$ インゴットの XRT 写真を示す。インゴットの縦割り試料を、400 回折を用いて撮影した。ボトムから 5mm までの位置に上に凸の弧状のコントラストがみえるが、これが種結晶と成長結晶の境界である。種結晶はもともと 15mm の厚さがであったので、半分以上が融解していることがわかる。

図4-1(a)のインゴットの右側には、黒い帯状のコントラストが見える。これは、リネージであり、高密度の転位が、上方向に向かって伸びている。種結晶の底には、短い黒い線が見える。これらは、種結晶の底部で発生した転位の集合体である。

一方、図4-2(b)のインゴットには、線状の黒いコントラストが見える。線状のコントラストは、 $\{111\}$ 面上のすべりによって発生した転位である。リネージは結晶のやや右側にみられる。しかし、(a)のような強力なリネージは存在しない。また、種結晶中には、斜めに走る転位が存在するが、(a)のような強いコントラストはみられない。

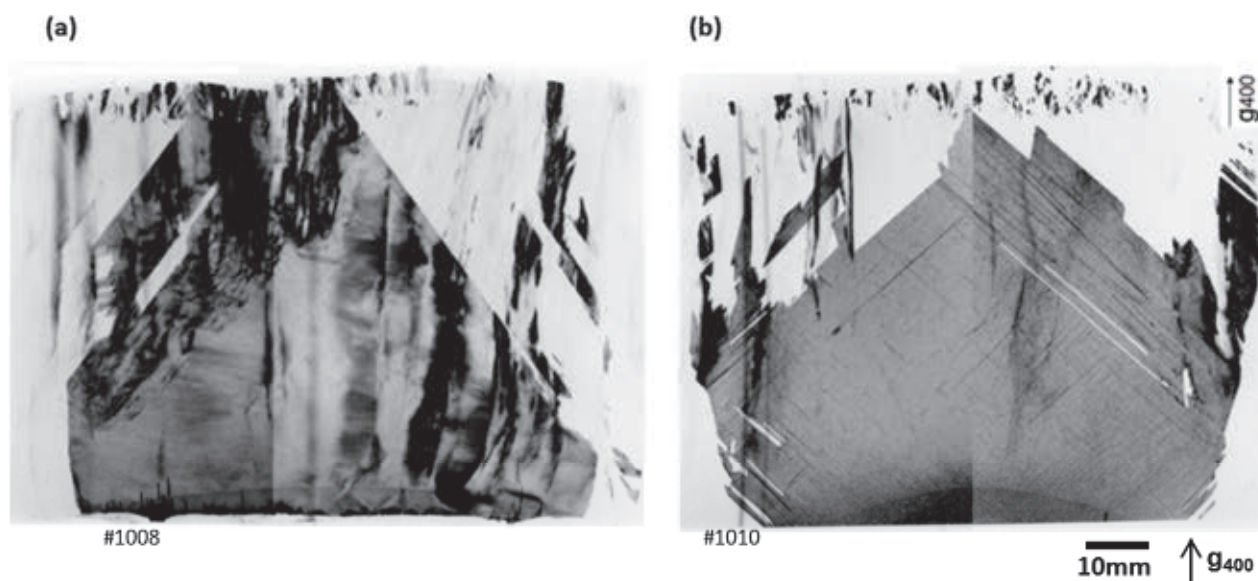


図 4-1 実験炉で成長した結晶の XRT 写真

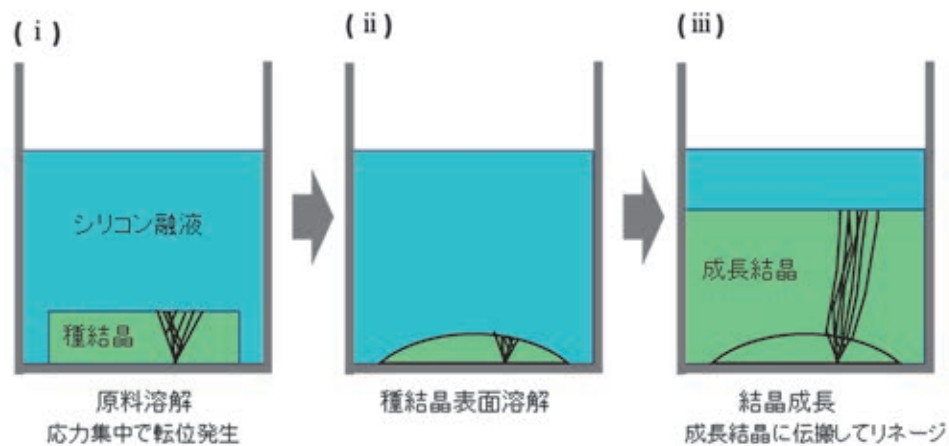


図 4-2 種結晶からのリネージ発生

これらの結果から、種結晶中の転位発生がリネージの原因と考えられる。この模式図を図 4-2 に示す。(i)溶解までの工程において種結晶に応力集中があると、熱応力によって転位が発生する。(ii) 種結晶の半分程度は溶解するが、発生した転位は種結晶中に残存している。(iii) 結晶成長時に種結晶中の転位が成長結晶に伝搬してリネージとなる。よって、種結晶に応力集中が起きないようなプロセスを考案する必要がある。これらのプロセスを実証炉での結晶成長に反映させた。

4-3 実証炉で成長した結晶中の転位

図 4-3 に、実証炉で成長した 500mm×50mmH シードキャスト結晶の XRT 写真を示す。これは、インゴットの縦割り試料の一部であり、220 回折を用いて撮影した。種結晶と成長結晶の界面は、水平な線としてはっきりと現れている。下側の種結晶には、網状に転位のネットワークが存在している。これらは、成長の間の熱応力によって発生したと考えられる。しかしながら、実験炉で成長したインゴットにあるような、種結晶の転位集中はみられなかった。

インゴット中心付近の成長結晶では、{111} 面に沿った直線状の欠陥がある。これらは、種結晶／成長結晶の境界、又は、結晶表面から発生した双晶またはスリップ転位である。写真の右側では、そのような直線状の転位は観察されない。種結晶／成長結晶の界面は、直線からずれて右下に向かう曲線となっており、種が溶解したことを示している。このことは、種結晶表面が充分溶解していれば、境界はすべり転位の発生源にならないことを示している。

界面からの転位発生を調べるために、セコエッチングによるエッチピットを観察した。図 4-4

(e)に示す XRT 写真に a~d で示した 4 か所のエッチピット写真を(a)~(d)示す。(b)において、種結晶／成長結晶の境界は、溝として観察される。この境界は、試料の右側では弱くなって、エッチピットの並びのみとなる。領域 d では、もともととシード表面は溶解してしまっており、境界付近に少数のエッチピットがみられるのみである。転位密度は、領域 b で $7 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 、領域 d で $2 \times$

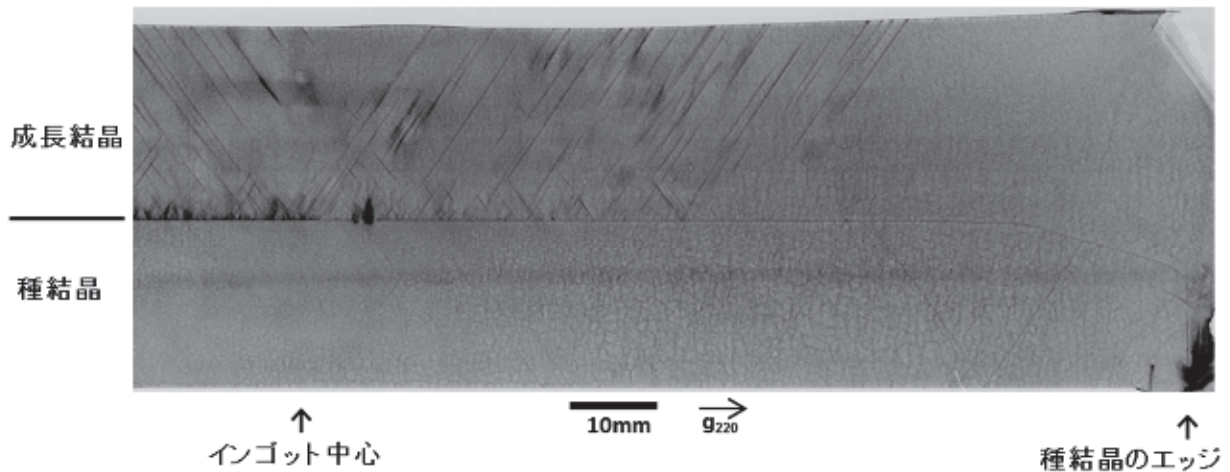


図 4－3 実証炉で成長した結晶の XRT

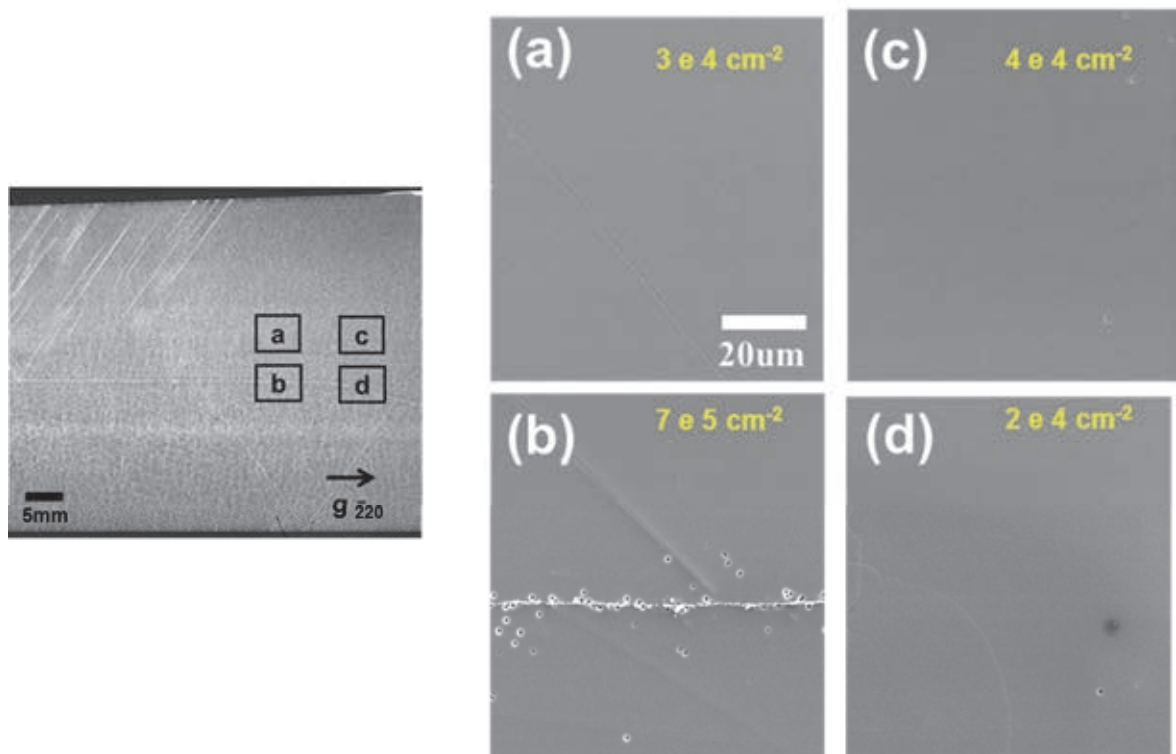
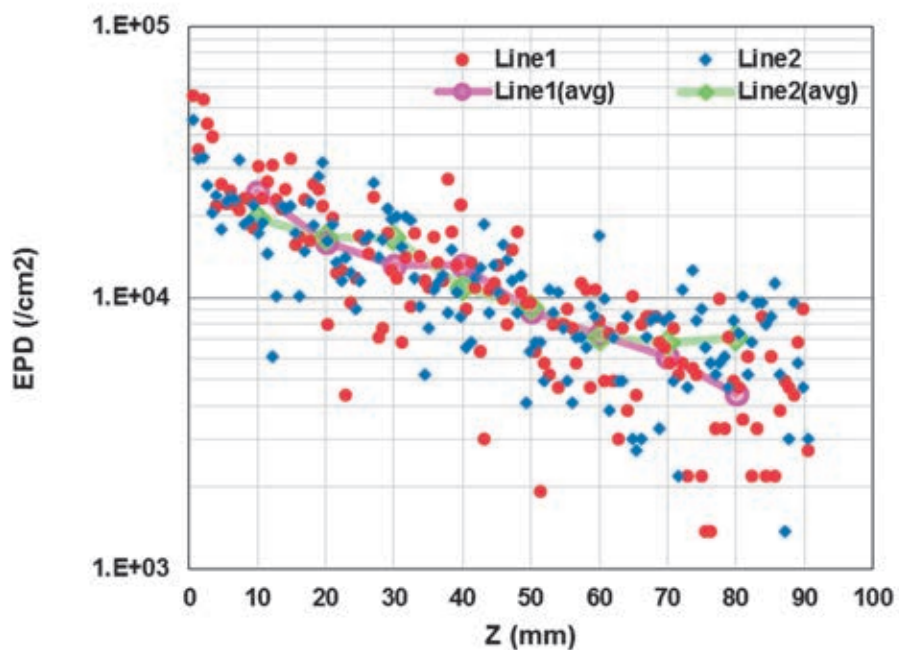
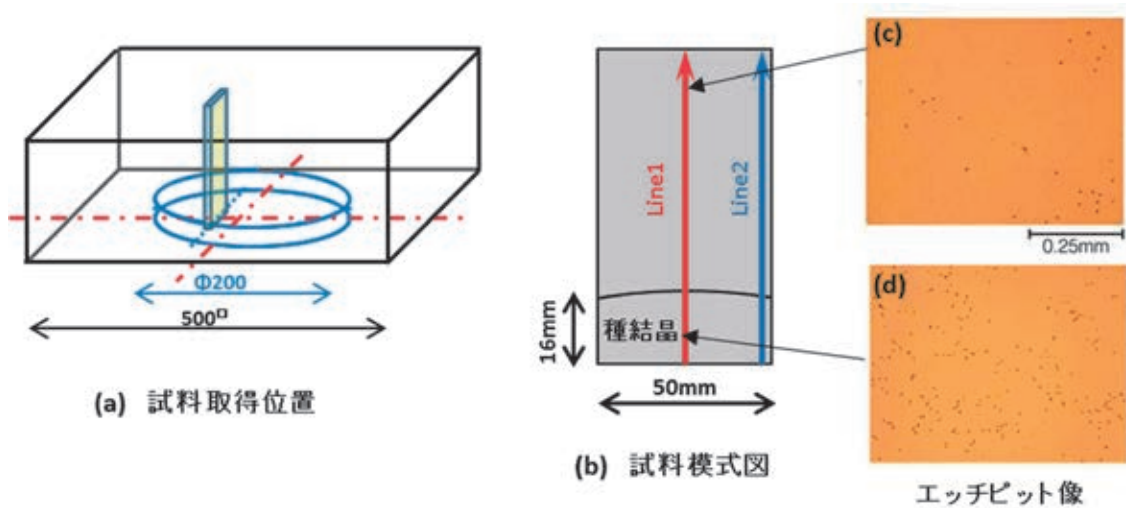


図 4-4 シード／結晶界面のエッチピット

$10^4/\text{cm}^2$ であった。ここで、領域 b の転位は境界に沿って線状に並んでいるが、転位密度は SEM の視野 ($128\mu\text{m}\times 87\mu\text{m}$) 内に存在する面密度として求めた。領域 b から 2mm 上の位置 (領域 a) で $3\times 10^4/\text{cm}^2$ 、領域 d から 2mm 上の位置 (領域 c) で $4\times 10^4/\text{cm}^2$ であった。ここで観察された、境界転位発生を防止するためには、種結晶表面の適度な溶解が必要である。



(e) エッチピット密度

図 4-5 500mm 角×100mmH 結晶エッチピット密度

500mm 角×100mmH 結晶のエッチピット密度の分布を図 4-5 に示す。これは、インゴット中心から 20mm 程度離れた縦割り試料である。インゴットのボトムからトップに向かって、試料の中心 (Line1) とエッジ (Line2) のエッチピット密度 (EPD) を測定した。シードの EPD は $2.2 \times 10^{34}/\text{cm}^2$ 程度で、種の上方で、 $1.2 \times 10^4 / \text{cm}^2$ であった。EPD はトップに向かって減少し、試料中心で $4 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 、試料エッジで $6 \times 10^3 / \text{cm}^2$ であった。トップの EPD は種のすぐ上の EPD の 1/2 倍である。200mm Φ の種結晶から広がって成長した単結晶領域を測定すると、インゴットトップ部の面積は、種結晶面積の 2 倍になっていた。種結晶のすぐ上の転位が、結晶トップまで伝搬したとすると、転位密度は面積に反比例して、1/2 になる。よって、観察された EPD は、種結晶から伝搬した成長転位と考えられる。

インゴット表面には、図 4-6 に示すような晶癖線が現れる場合がある。図に示した<110>の 4 方向にみられる線状の突起が晶癖線である。晶癖線は、ファセット成長に起因する外形上の突起である。転位はファセット面において成長核となるので、転位があるとファセット成長は起きにくい。よって、晶癖線が出現したということは、転位密度が少ないということである。晶癖線は CZ 結晶や FZ 結晶の外周にも出現し、結晶成長中には、無転位単結晶で成長しているかの判断指標にも用いられている。

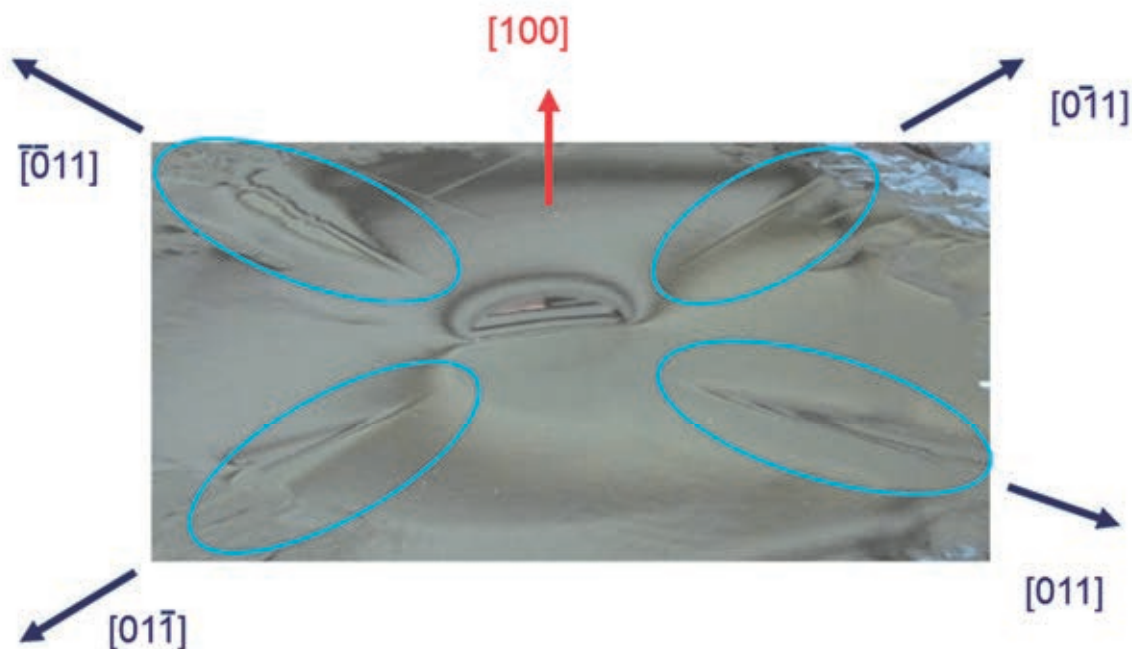


図 4-6 500mm 角×100mmH 結晶表面の晶癖線

種結晶の溶解の割合と種結晶／成長結晶の密度とは相関がある。そこで、晶癖線の出現と種結晶の溶解の関係を調査した。晶癖線の現れなかったインゴット A と、晶癖線の現れたインゴット B を比較した。両インゴットとも、種結晶には、200mm Φ ×20mm t の (100) 方位の CZ 結晶を用いて成長した。ここで、種結晶のエッジを含む縦割り試料として、図 4-7 に示す位置から評価試料を切り出した。その試料を弗硝酸の混合液にてエッチングを行い、種結晶が確認できるようにした。図 4-8 に晶癖線が出なかったインゴット A から切り出した試料の写真を示す。種結晶の溶解量は、1～5mm 程度である。即ち、種結晶の中心付近は、ほとんど溶解されていない。図 4-9 に晶癖線が出たインゴット B から切り出した試料の写真を示す。インゴット B では、種結晶エッジは、大部分が溶解されていて、溶解量は 18～15mm 程度である。

以上をまとめると、種結晶の溶解が不十分な場合は、境界転位が発生する。発生した転位の一部はインゴット表面まで伝搬し、このため晶癖線が出現しなかったと考えられる。

第 4 章をまとめると、シードキャスト結晶の成長転位は、種結晶に起因することが結論できる。種結晶に局在して発生した転位は、成長結晶にリネージを発生させる。また、種結晶の溶解が不十分な場合は、その表面から転位が発生する。種結晶から発生した成長転位は成長とともに伝搬し、その密度は固液界面形状の凸曲率に従い減少する。転位密度は、種結晶で $2 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 、結晶トップで $6 \times 10^3 / \text{cm}^2$ であった。

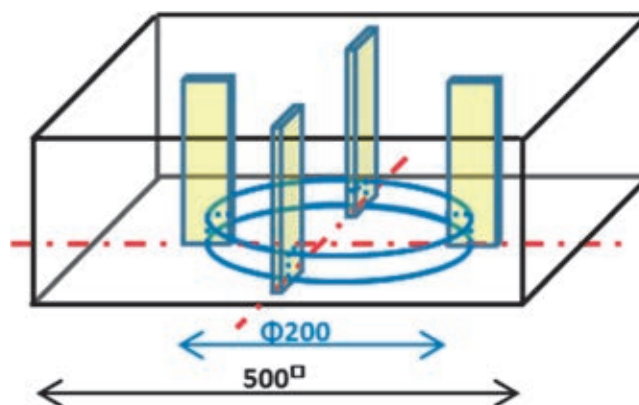


図 4-7 種結晶エッジ観察用サンプル取得位置

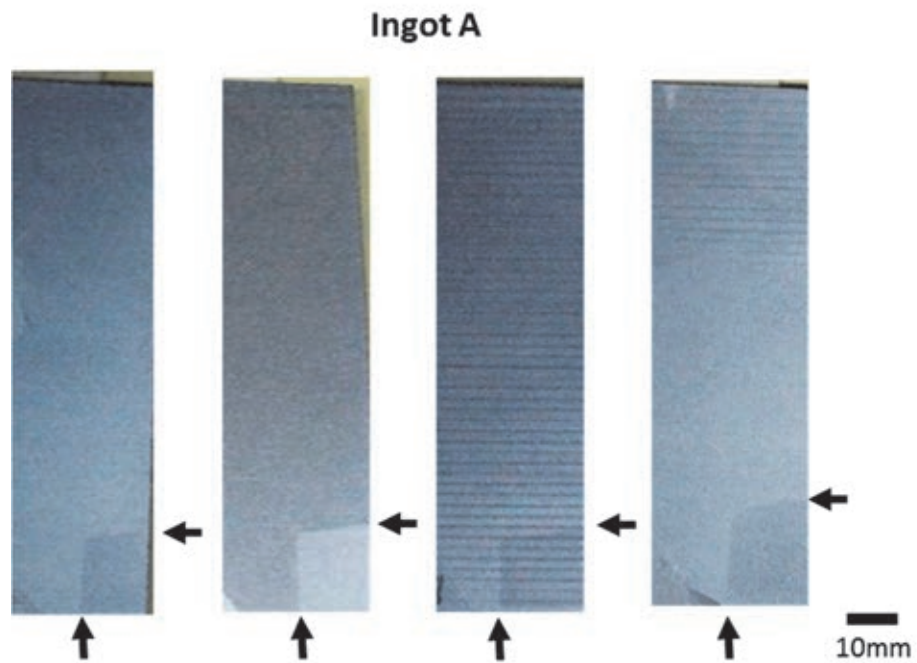


図 4-8 インゴット A（晶癖線なし）から切り出した試料の写真

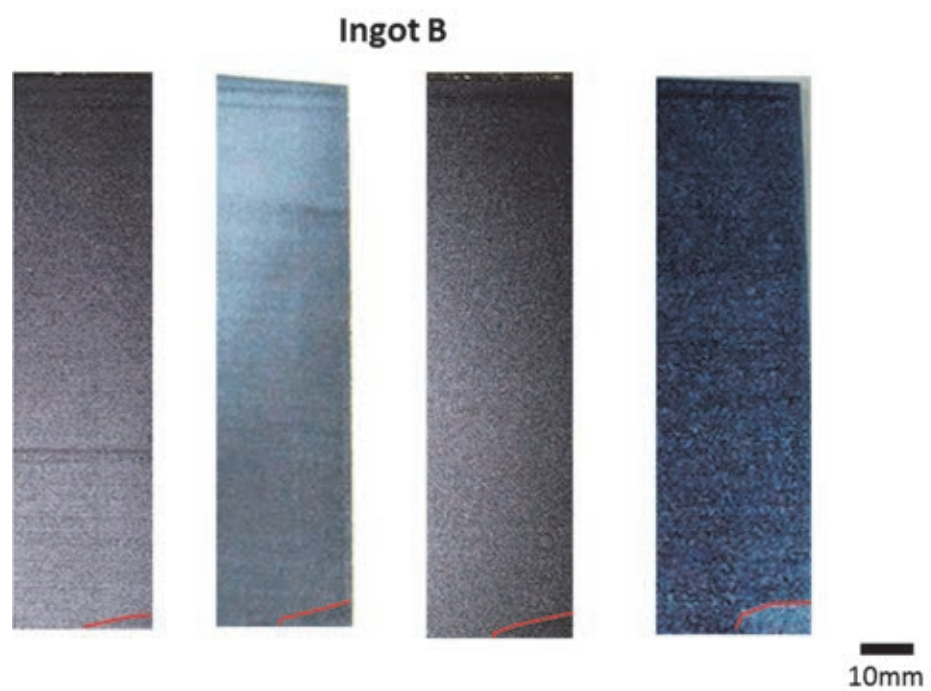


図 4-9 インゴット B（晶癖線あり）から切り出した試料の写真

第5章 炭素濃度

本章では、シードキャスト法における炭素濃度の低減について述べる。最初にキャスト炉における炭素の汚染経路、及び、その対策方法について議論し、実験炉による炭素低減実験結果について述べる。最後に、実証炉における炭素濃度低減結果を議論する。

5-1 炭素の汚染源と対策

結晶成長炉の炉内部品は、ヒータ、断熱材、ルツボ保持具など、大部分が炭素材で作られており、炭素汚染を受ける機会が多い。シリコン融液に炭素が混入すると、シリコンが固化するときに、偏析係数に従い、シリコン結晶に取り込まれる。炭素の偏析係数は、0.07 と小さく [57]、結晶中に取り込まれる量は少なく、結晶成長とともに融液に濃縮されていく。シリコン中の固溶度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ [57] に達すると、炭素は SiC として析出する。SiC 析出物は、太陽電池セルにおいて接合シヤントを引き起こし、効率を低下させる[58.59]。また、SiC 析出物はシリコンよりも固いため、ウェーハスライス工程において、ワイヤーソー欠陥を発生させたり、ワイヤー切断を引き起こして、歩留りを悪化させる[60]。

固溶度以下で結晶粒に取り込まれた炭素は、置換型炭素原子として存在し、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上になると、アニール工程などで酸素の析出を促進する[61-65]。酸素析出は、二次欠陥として転位を発生し、少数キャリアライフタイムを低下させ[14]、セル効率を低下させる可能性がある。よって、インゴット中の SiC 析出物のみでなく、炭素原子濃度を低減する必要がある。

<炭素の汚染経路>

キャストシリコンインゴットへの炭素汚染は、黒鉛の炉内品から発生する CO ガスが原因であり、キャスト炉内の酸素および炭素の挙動を数値解析し、結晶に取り込まれる炭素量の計算がなされている [23-25]。CO の発生は、図 5-1 のような経路による。[24,66,67]

石英ルツボの外側では、石英坩堝と黒鉛坩堝の接触箇所で、





の反応で、 SiO ガスと CO ガスが発生する。

石英ルツボの内側では、石英がシリコン融液に溶け込み、溶けた酸素は SiO となって蒸発する。



発生した SiO ガスは、炉内の黒鉛部品に到達すると、そこで反応して CO ガスを発生する。

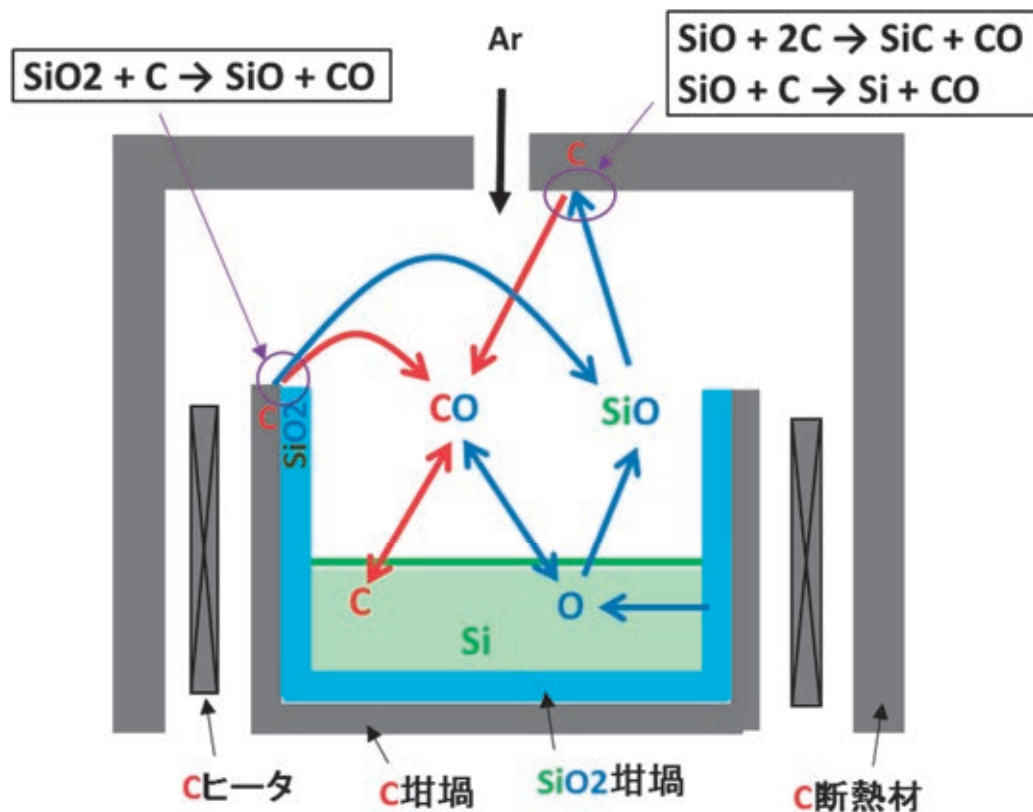


図 5-1 炭素の汚染経路

これらの反応で炉内に発生した CO ガスが、シリコンと反応して炭素が取り込まれる。シリコン融液表面では、



の反応で、シリコン融液に炭素が吸収される。融液に炭素が取り込まれて、融液中の濃度が C_L になったとする。その時に成長する結晶中の炭素濃度 C_s は、偏析係数 k と

$$k = C_s / C_L \quad (5-8)$$

の関係がある。結晶化が開始してから、新たな炭素汚染がないとすると、固化率 f に対する結晶中の炭素濃度は、

$$C_s = C_0 k (1 - f)^{(k-1)} \quad (5-9)$$

で表される。融液中の炭素濃度が、固溶度を越えたときは、SiC として析出する。ここで、炭素の偏析係数は 0.07、固溶度は $3.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。

<炭素汚染防止法>

炭素の汚染源は、炉内で発生する CO ガスであるので、対策としては、①CO の発生を抑制すると、②発生した CO をシリコンに接触させないこと、が考えられる。

小型キャスト炉においては、ルツボカバーを用い、アルゴンガスの流れを制御することによって、炭素濃度を低減できることが、数値シミュレーションで報告されている [23-25]。図 5-2 にルツボカバーの概略図を示す。石英ルツボの上にルツボカバーを設置することで、ルツボの内と外が分離される。ルツボカバーの材質に黒鉛を使用しなければ、シリコン融液から SiO ガスが発生しても、ルツボ内で CO ガスは発生しない。アルゴンガスは、ガス導入管によってルツボの内に入り、ルツボの上端とルツボカバーの隙間からルツボ外に出る。ルツボ内で発生した SiO ガスは、アルゴンの流れによってルツボ外に排出される。この SiO ガスはルツボ外で黒鉛部材と反応して CO ガ

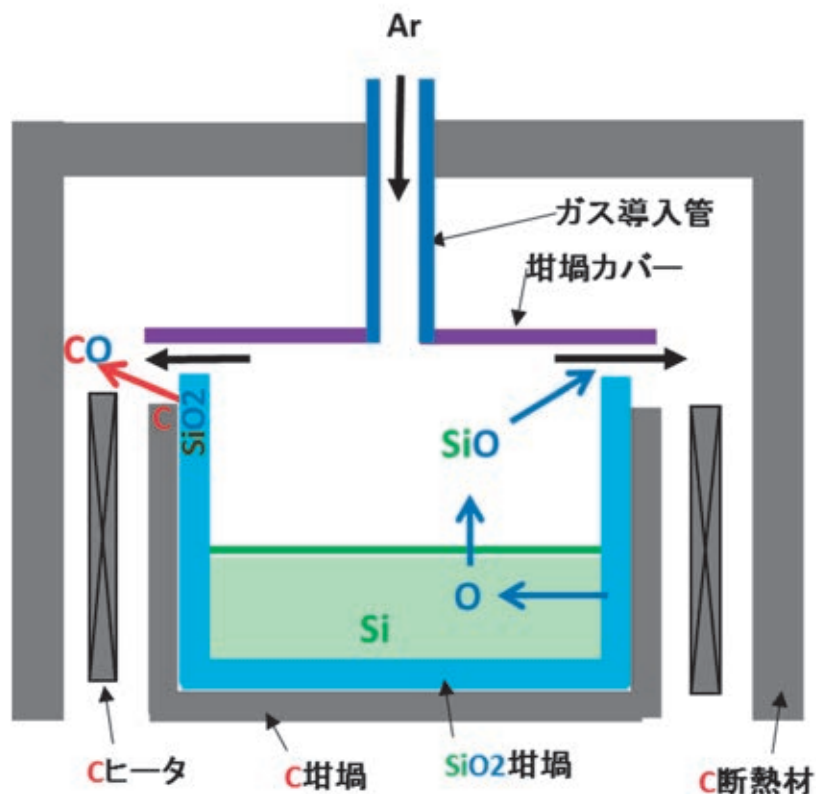


図 5-2 坩埚カバー

スを発生するが、アルゴンガスの流れがあるためよってルツボ内に戻ることはない。また、ルツボから出たガスの排気までの流れを考慮することで、ルツボ外での CO ガスの発生も抑制することが可能である

このように、ルツボカバーによって、①ルツボ内での CO 発生を抑制し、②ルツボ外で発生した CO ガスをルツボ内に入るのを防止して、炭素低減を行う。

5-2 実験炉での炭素濃度低減

最初に実験炉にて、100mm Φ ×高さ 80mm インゴットの炭素濃度低減を行った。図 3-2 に示すような形のルツボカバーとガス導入管を作製した。これらの材質の影響を確認するために、黒鉛製と石英製の 2 種類を作製した。これらを用いて結晶成長を行い、FT-IR にて、炭素濃度を測定した。成長した結晶の断面写真と、酸素濃度プロファイルを図 5-3 に示す。

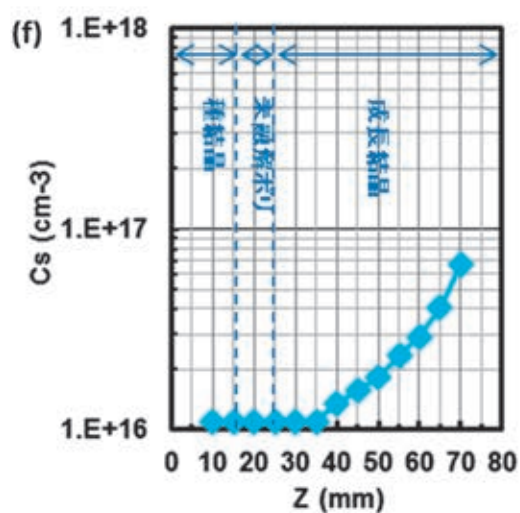
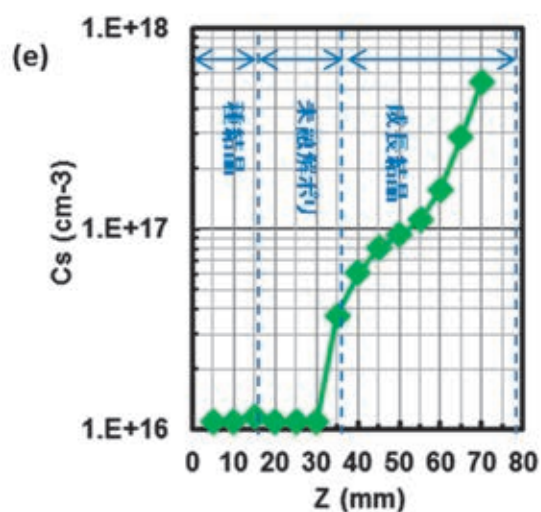
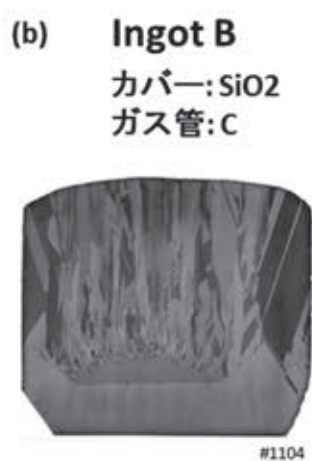
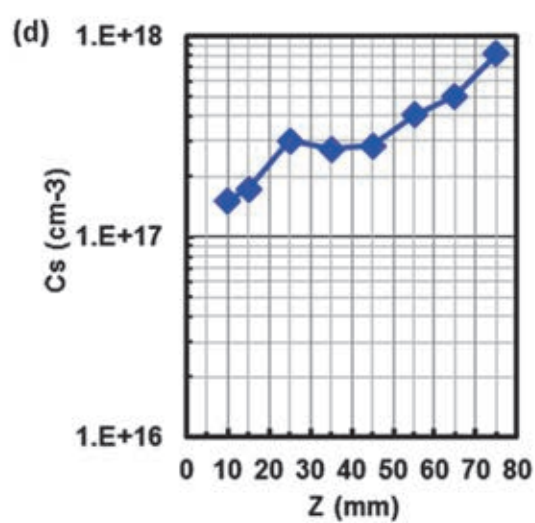


図 5-3 実験炉で成長した多結晶インゴットの炭素濃度

インゴットA (図 5-3(a)(d)) は、ルツボカバー、及び、ガス導入管に、黒鉛製のものを用いて成長した。尚、成長したのは多結晶である。炭素濃度は、高さ 10mm の位置で、 $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、成長するにしたがって増加している。

インゴットB (図 5-3(b)(e)) は、ガス導入管を黒鉛製、ルツボカバーを石英製として成長したインゴットである。種結晶を装填してシードキャスト成長を試みたが、融解工程が不十分であったために、原料のポリシリコンが溶けきらずに残り、そのポリシリコンから多結晶が成長していた。断面写真では、ルツボ底に厚さ 15mm の種結晶があり、その上に 10mm 程度の原料多結晶がみられる。原料多結晶からトップ方向に多結晶が成長している。炭素濃度グラフ(e)には、測定試料の種結晶、未溶解ポリシリコン原料、及び、成長結晶の位置を示した。尚、未溶解ポリシリコンと成長結晶との境界位置が、(b)グラフと(e)写真で異なっているのは、炭素濃度測定試料と写真の試料の取得位置が異なるからである。写真(b)は、インゴット中心から 20mm程度離れたところの断面であるのに対し、炭素濃度測定試料はインゴット中心付近の切断試料であり、未溶解ポリシリコン原料は、写真(b)よりも高い位置 ($z=35\text{mm}$) までであった。

インゴットBの種結晶中、及び、未溶解ポリシリコン中の炭素濃度は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下であった。種結晶はCZシリコン結晶を用いており炭素濃度は低い。また、原料ポリシリコンは市販のシーメンス法によるポリシリコンであり、炭素濃度仕様は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下である。成長結晶中の炭素濃度は、成長開始時の高さ 40mm では $6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ で、成長とともに炭素濃度は増加し、高さ 70mm では $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ となっていた。成長結晶の炭素濃度は、インゴットAに比べ、低減されている。凝固開始時の濃度は、 $1/2$ 程度になっている。

インゴットC (図 5-3(c)(f)) は、ガス導入管とルツボカバーの両者を石英にして、成長した。インゴットBと同じように、シードキャスト成長を試みたが、溶解工程にて原料ポリシリコンが残ってしまい、多結晶が成長している。種結晶中、及び、未融解ポリシリコン中の炭素濃度は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下である。成長結晶は高さ 24mm から始まるが、高さ 30mmの炭素濃度は、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下である。高さ 40mm で $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ を超え、成長とともに増加し、高さ 70mm で $7 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ となった。インゴットBに比べて、成長結晶の炭素濃度は $1/8$ 程度に下がっている。インゴットAに比べると、1桁以上下がっている。

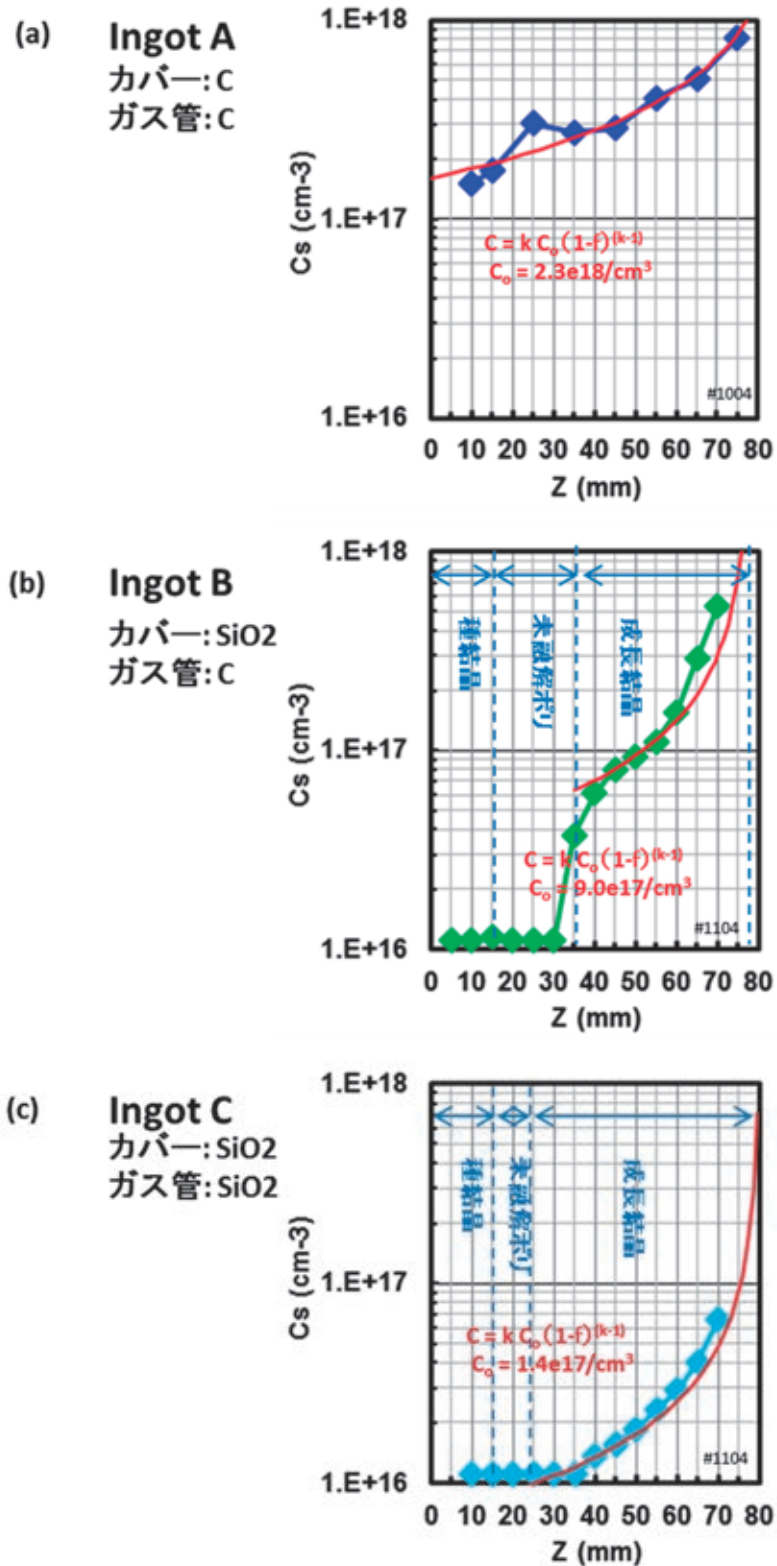


図 5-4 実験炉で成長した多結晶インゴットの炭素濃度

インゴットA、B、Cの炭素濃度は、結晶成長とともに増加している。この増加量曲線を偏析カーブと比較した。(5-9)式に初期融液中の炭素濃度 C_0 をパラメータとして、**図 5-3** のグラフにフィッティングした。インゴットBおよびCは、未溶解ポリシリコンの上端の位置を結晶成長の始まり、つまり、固化率 f が 0 であるとした。**図 5-4** の、赤線が偏析カーブである。インゴット、A、B、Cともに、測定値は偏析カーブに合っている。このことは、結晶成長が始まってからは、融液への炭素汚染は少ないことを意味している。偏析カーブのフィッティングで求めた融液中の初期炭素濃度は、インゴットA、B、及び、Cに対して、 $2.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、 $9.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、及び、 $1.4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。インゴットAでは、ルツボ内の融解で発生した SiO ガスが黒鉛ルツボカバーと反応して CO が発生し、シリコン融液の炭素濃度を上げたと考えられる。インゴットBでは、黒鉛ガス導入管と石英ルツボカバーの反応によって CO ガスが発生し、シリコン融液の炭素濃度が高くな

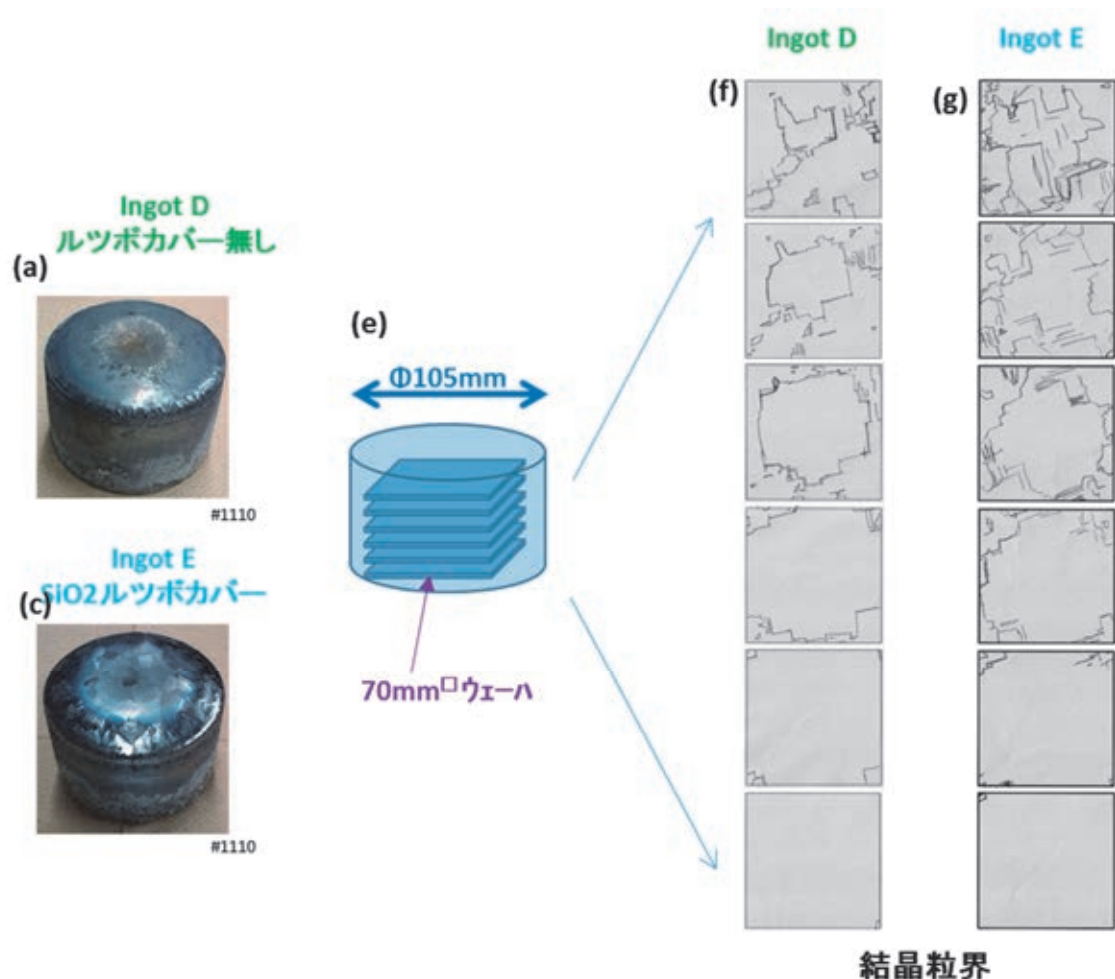


図 5-5 実験炉で成長した単結晶インゴット

ったと考えられる。インゴットCでは、ルツボ内に黒鉛部材がないために、ルツボ内でCOガスは発生せず、炭素濃度が低いと考えられる。以上より、ルツボカバーだけではなく、ガス導入管の材料も石英とすることが分かった。

このルツボカバーとガス導入管を用いて、シードキャスト単結晶インゴットを成長した。図5-5にルツボカバー無しで成長したインゴットDと、石英製のガス導入管とルツボカバーを用いて成長したインゴットEの写真を示す。インゴットDの表面はくすんでいるのに対して、インゴットEは、金属光沢がある。これらインゴットから、図5-5(e)のように、70mm角のウェーハを切り出した。インゴットD、及び、Eから切り出したウェーハの粒界の概略図をそれぞれ、図5-5(f)、及び、(g)に示す。インゴットの下側は種結晶であり、粒界は見られない。上側に行くに従い、外側から粒界が発生している。粒界は<110>方向にそろっているため、双晶粒界と考えられる。断面方向から見ると、図4-1と同様な粒界であると考えられる。

これらのウェーハの炭素濃度を図5-6に示す。種結晶の厚さは15mm程度であり、インゴッ

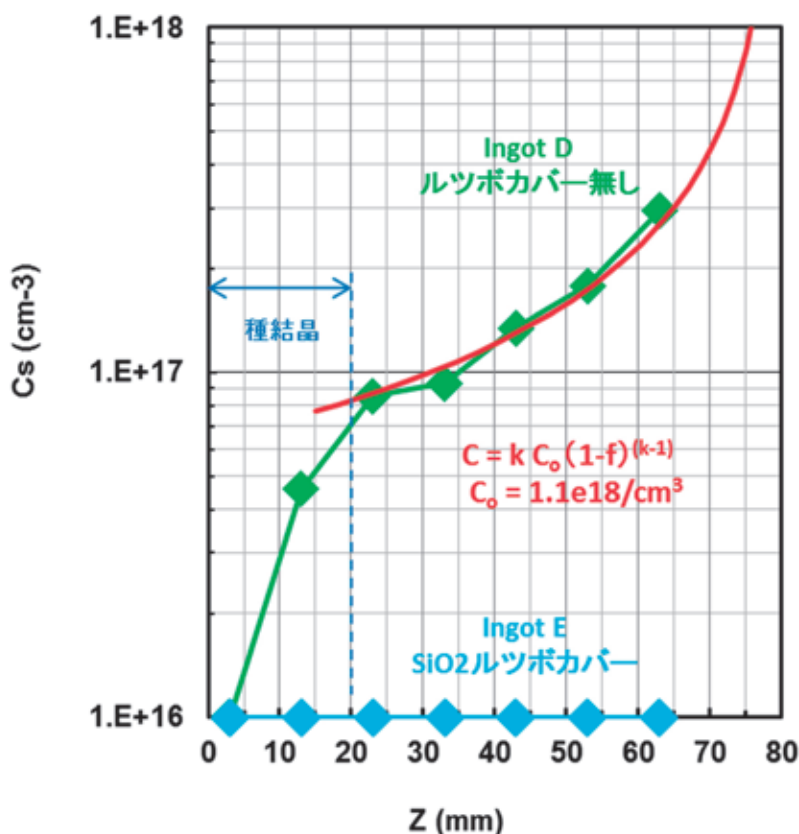


図 5-6 実験炉で成長した単結晶インゴットの炭素濃度

トB、C（図 5-3）と同様に、炭素濃度は低かった。高さ 15mm 以降の成長結晶において、インゴットDは $8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ から増加し、高さ 63mm で $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ となっていた。一方、インゴットEの炭素濃度は、ボトムいから高さ 63mm まで全て $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下であった。

インゴット D の炭素濃度分布にフィッティングした偏析カーブを図 5-6 の赤線で示す。インゴット B、C 同様に、測定値と合っている。初期炭素濃度 C_0 は $1.1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であった。

インゴット E では炭素が検出されていないが、高さ 63mm において $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ となるような偏析カーブを考えると、初期炭素濃度 C_0 は、 $4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ であった。

以上のように、石英製のルツボカバーとガス導入管を用いることで、 $\Phi 100\text{mm}$ シードキャスト単結晶シリコンインゴット中の炭素濃度を、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下に低減することができた。

5-3 実証炉での炭素濃度低減

小型実験炉にて、炭素濃度低減を実現したルツボカバーを、大型実証炉に適用した。図 5-2 のようなガス導入管とルツボカバーを設置した。材質は SiC である。ルツボカバー無しで成長したり

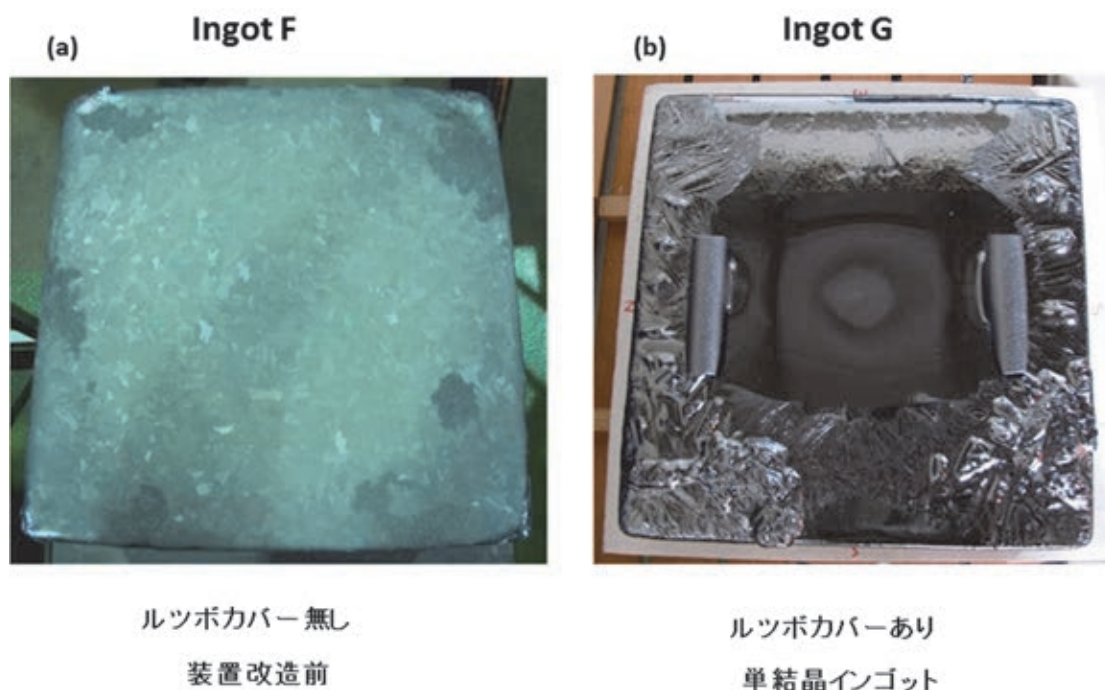


図 5-7 実験炉で成長したインゴットの表面写真

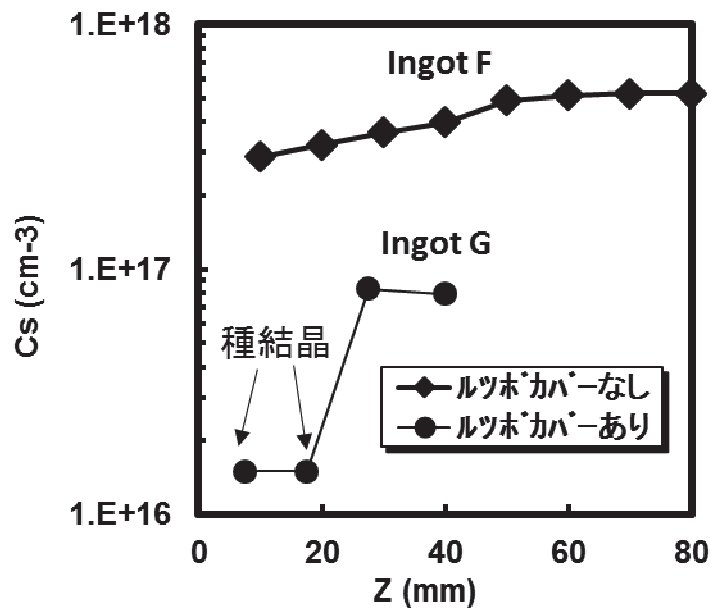


図 5-8 実験炉で成長したインゴット中の炭素濃度

ファレンス結晶に、3－2－1項で示したインゴットを用いた。ここでは、インゴット F として、図 5-7(a)に示す。図 5-7(b)に、実証炉で最初に単結晶を成長したインゴット G を示す。結晶高さは 50mm である。中心付近の平な面が単結晶で、外周付近の凸凹面は多結晶である。インゴット F の表面は光沢がなく、SiC によって緑がかった色をしている。これに対し、インゴット G は、金属光沢があり、ルツボカバーによって炭素汚染が改善していることが分かる。

表 5-1 各インゴットの離型剤とガスプロセス条件

Ingot#	Coating	Gas process	Bat#
H	C1	P1	#053
J	C1	P2	#051
K	C2	P1	#057
L	C2	P2	#065
M	C3	P3	#068

インゴットF、Gの炭素濃度を図 5-8 に示す。インゴットFの炭素濃度は、高さ 10mm で、 $2.9 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、成長とともに増加した。高さ 30mm で、固溶度 ($3.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) に達し、インゴット内に SiC として析出していると考えられる。インゴットFは、高さ 20mm までは種結晶であり、炭素濃度は、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下であった。高さ 30~40mm の炭素濃度は $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3 / \text{cm}^3$ 程度であり、インゴットFに比べ、炭素濃度は低減されている。

しかし、まだ、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下には至らず、さらに低減するために、離型剤、及び、ガスプロセスの変更を行い、炭素濃度への影響を調べた。

まず、離型剤を検討した。インゴットF、Gの離型剤は、窒化珪素をポリビニルアルコール (PVA) と水の混合液で窒化珪素粉末を分散して石英ルツボに塗布している。塗布後の高温焼成により、PVA の炭素は分解していると考えられるが、残留していれば炭素汚染となりうる。そこで、PVA を使用して塗布した離型層 (C1) と純水のみで分散して塗布した離型層 (C2) の 2 種類を比較した。

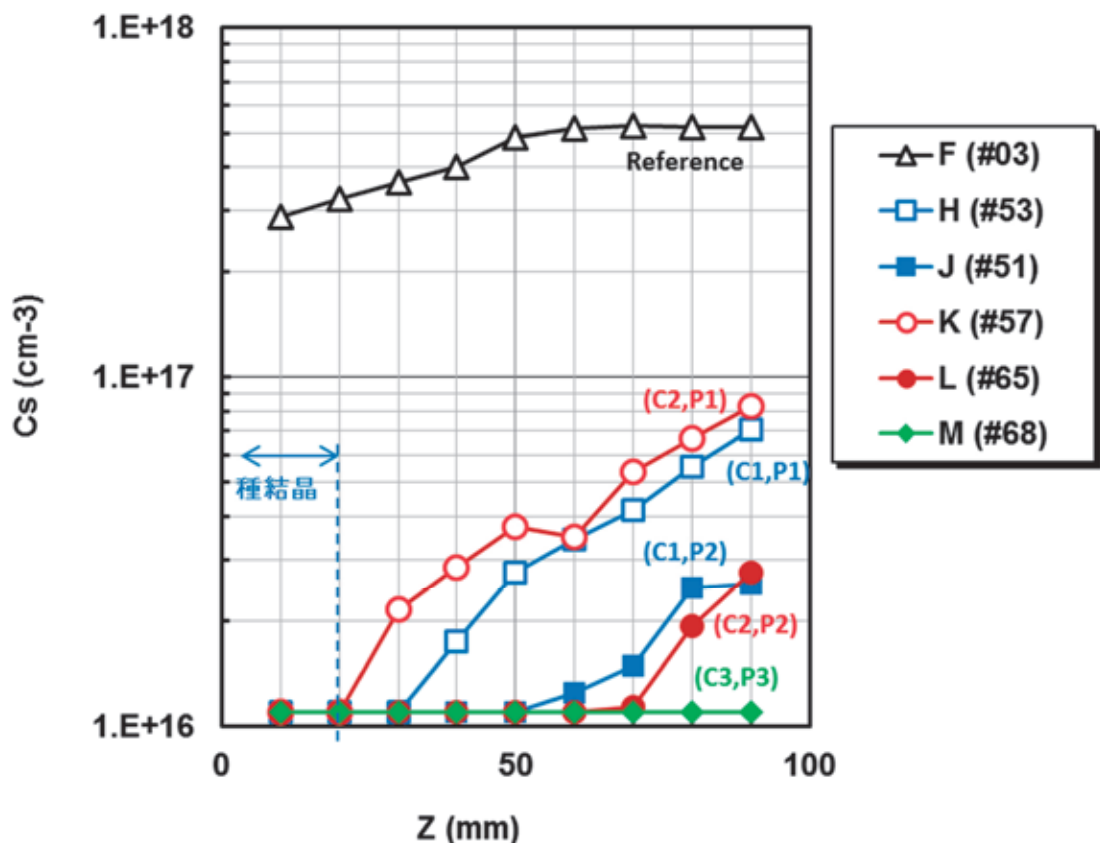


図 5-8 500mm 角インゴット中の炭素濃度

尚、C1 と C2 の窒化珪素粉末は同じものではない。また、C2 に微量の添加物を加えた C3 も使用した。

次に、プロセスガスについて検討した。ガス流速を増加すると、炭素濃度低減効果が増すと考えられる。

ルツボカバー（図 5-2）は、ルツボ内とルツボ外を隔離し、アルゴンの流れによって、ルツボ外で発生する CO ガスをルツボ内に混入させない機能がある。よって、アルゴン流速の増加は、CO ガス混入を低減する効果が期待できる。ここでは、3 水準のガスプロセスを用いて炭素への影響を調べた。結晶成長時の流速の速い順番は、プロセス 3>プロセス 2>プロセス 1 である。

これらの離型剤、及び、ガスプロセスを使用して、500mm 角×100mm 高さのインゴットを 5 個成長した。各インゴットの水準を表 5-1 に示す。また、FT-IR で測定したそれぞれのインゴットの炭素濃度プロファイルを図 5-8 に示す。

インゴット H、J、K、L の 4 インゴットの炭素濃度をみると、H と K、及び、J と L が、ほぼ同じプロファイルとなっている。つまり、離型剤は違っても、ガスプロセス条件が同じならば、

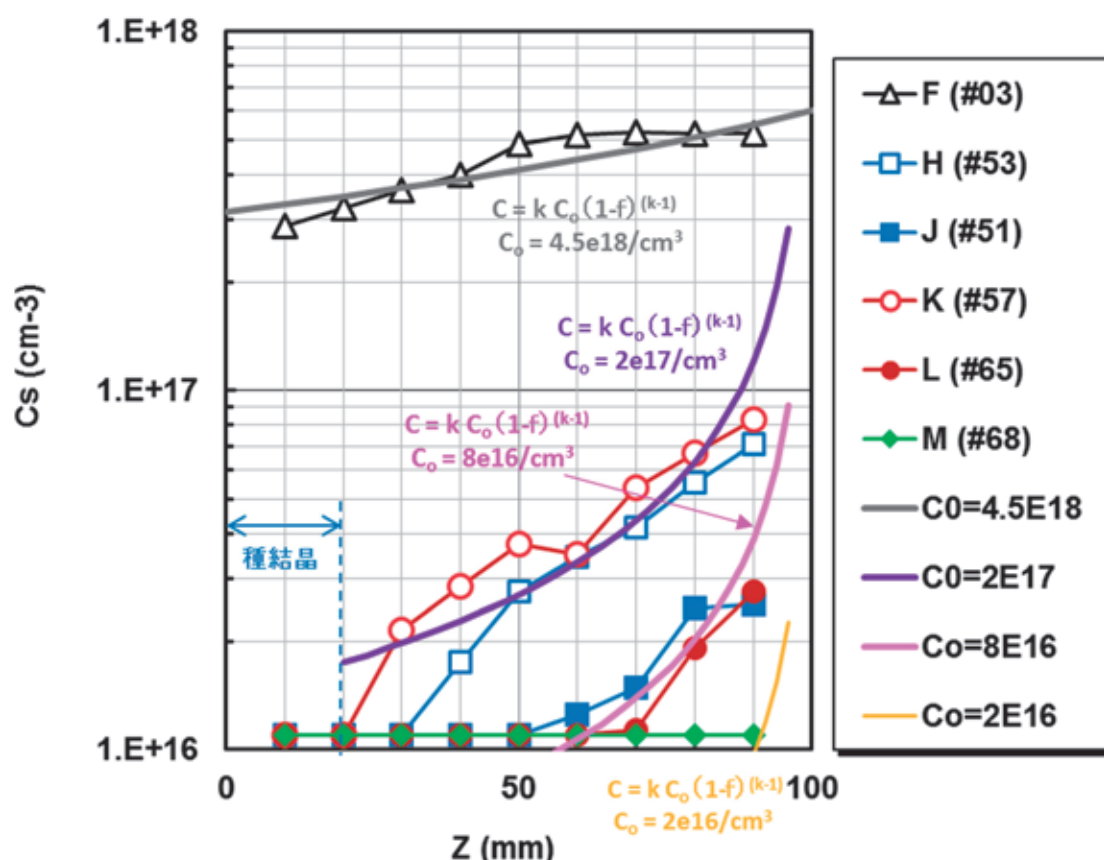


図 5-9 500mm 角インゴット中の炭素濃度と偏析カーブ

同じプロファイルとなっている。よって、離型剤は炭素濃度にはあまり影響しないことが結論された。ガスプロセスは、炭素濃度に影響し、ガス流量が大きいプロセス P2 の方が、炭素濃度が低くなった。ガス流量最大プロセス P3 で成長したインゴットMの炭素濃度は低く、高さ 90mm まで、 $1\text{e}16 / \text{cm}^3$ 以下を達成した。

結晶高さに対する炭素濃度プロファイルを、偏析カーブにフィッティングした結果を図 5-9 に示す。ガスプロセス P1、P2 とともに、偏析カーブと一致する。融液中の初期炭素濃度 C_0 は、P1 では $2\text{e}17 / \text{cm}^3$ 、P2 では $8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ であった。P3 の初期炭素濃度は $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下である。

以上のように、500mm 角の大型インゴットにおいても、ルツボカバーを設置し、ガスプロセスを最適化することによって、炭素濃度を $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下に低減することが可能であると結論した。

第 6 章 酸素濃度

本章では、実証炉にて成長した 500mm 角結晶の酸素濃度の低減に関して述べる。離型剤、及び、ガスプロセスを改善することによって、酸素濃度を $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下に低減することを可能とした。

6-1 酸素の混入源と低減策

<シリコン中の酸素>

CZ シリコンやキャストシリコンは、石英ルツボの中のシリコン融液から結晶を成長するために、その石英ルツボに起因した約 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の酸素不純物を含んでいる。これらの結晶から作製したウェーハの中では、半導体デバイス工程などの熱プロセスにおいて、過飽和な酸素が析出する。この酸素析出は、デバイスにおいては、有効に利用されている。主な効果は、ゲッターリングとウェーハ強度である。ゲッターリングは、デバイス工程で汚染される金属不純物を、ウェーハの内部に作りこんだ酸素析出物にゲッターさせ、表面のデバイス領域をクリーンに保つものである。ウェーハ強度に関しては、発生する転位に酸素が析出することで転位を固着し、転位の移動を抑えてウェーハ強度を上げるものである。

半導体デバイスにおいては表面のみが活性領域であるためにウェーハ内部の析出物を有効利用できるが、太陽電池においてはウェーハの内部まで全ての領域をキャリア移動に使用するために、酸素析出が起きないようにする必要がある。酸素析出物が電気特性に与える影響としては、キャリアライフタイムの低下が報告されている[14-15]。酸素析出物の形態によってその影響が異なり、歪を伴った析出物がライフタイムを低下させる[14]。また、転位などの二次欠陥が発生するとその効果が増大する。これらは、セル特性劣化を引き起こすと考えられる。よって、太陽電池応用は、酸素析出物を発生させないような低酸素シリコンを作製する必要がある。酸素析出物の成長する温度は 1000°C 程度であるので、 1000°C での固溶度の $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ が、酸素濃度低減の目安となる。

また、太陽電池において、酸素は、ボロンと B-O 複合体を形成し、光劣化を引き起こす[10-13]。B と O を含むシリコンのライフタイムは、光を照射することで低下し、セル特性では光照射によって 1 ~ 2 % 効率が悪化する。低酸素濃度基板を用いた光劣化の調査研究において、酸素濃度が 3

ppma では光劣化は見られないと報告されている[10]。よって、本研究では、酸素濃度を $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ (3 ppma)以下に下げること为目标とする。

＜酸素の混入＞

キャスト炉における酸素は、第5章で議論したように、(5-3)の反応式でルツボから溶解し、(5-4)の反応式で融液から蒸発する。実際には、石英ルツボの側には離型層があり、酸素は離型剤を通して溶解することになる。離型層は、石英るつぼの内側に、窒化珪素粉末を水に分散したものを塗布し、焼成熱処理で固めた層である。離型剤本来の目的は、石英ルツボとシリコン結晶を接触させないようにして、冷却時の熱応力を低減させてインゴットの割れを防止するとともに、冷却後のシリコンインゴットを石英ルツボから取り出し易くすることである。しかしながら、シリコン融液が直接石英と接触しないことから、酸素濃度が低くなるという副次的効果があり、本研究では、離型層にも着目した。

図 6-1 にキャスト炉における酸素の移動の簡単なモデルを示す。石英ルツボから離型層を通して酸素が溶解する。単位面積当たりの溶解速度を v とする。液面高さを H とし、高さ H までのルツボ側面の面積を S_1 とする。結晶が高さ h まで成長したとき、ルツボから融液に入る全酸素量 Q_1 は、

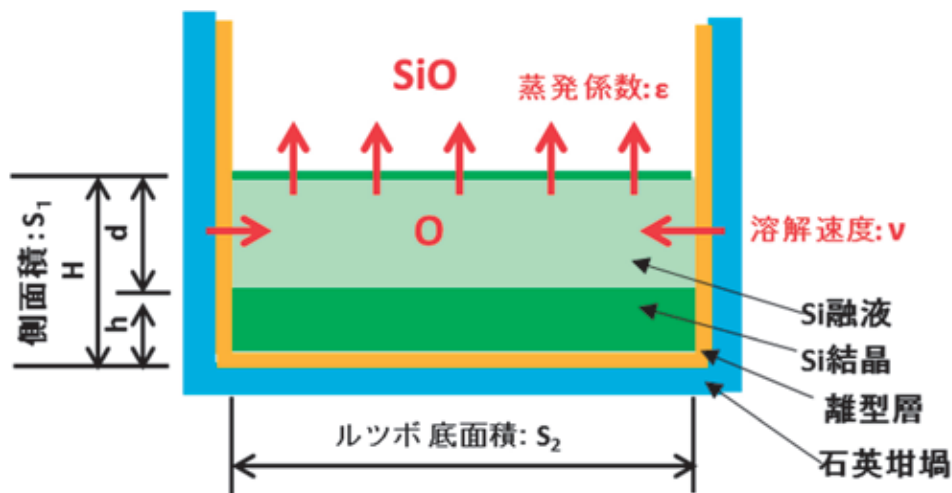


図 6-1 キャスト炉における酸素の挙動

$$\begin{aligned} Q1 &= \nu S_1 (1 - h/H) \\ &= \nu S_1 (1 - f) \end{aligned} \quad (6-1)$$

である。ここで、 f は固化率である。

液体表面の蒸発係数を ε とし、融液中の酸素濃度を C とすると、融液表面から蒸発する全酸素量 $Q2$ は、

$$Q2 = \varepsilon S_2 C \quad (6-2)$$

である。

結晶成長速度を V とし、酸素の偏析係数を k とすると、成長結晶に取り込まれる酸素濃度 $Q3$ は、

$$Q3 = V S_2 (1 - k) C \quad (6-3)$$

融液内の酸素濃度が均一であるとする、融液内の酸素濃度変化は、

$$\begin{aligned} dC/dt &= (Q1 - Q2 - Q3) / S_2 H (1 - f) \\ &= \{ \nu S_1 (1 - f) - \varepsilon S_2 C - V S_2 (1 - k) C \} / S_2 H (1 - f) \end{aligned} \quad (6-4)$$

となる。酸素の実効偏析係数はほぼ 1 である[68]ために、 $(1 - k) \simeq 0$ となり、また、結晶成長速度 V (数 mm/h) は、蒸発速度 ε (例えば 5700mm/sec [69]) に比べてはるかに小さいので、第 3 項は無視できる。定常状態を考えると、 $dC/dt = 0$ として、

$$C = C_0 (1 - f) \quad (6-5)$$

$$C_0 = (S_1/S_2) \cdot \nu / \varepsilon \quad (6-6)$$

となる。酸素濃度に影響するのは、石製ルツボからの酸素溶解速度 ν 、融液表面の SiO 蒸発係数 ε 、及び、インゴットサイズの縦横比（アスペクト比）に対応する $S1/S2$ である。

<酸素の低減策>

(6-6) 式において、 $S1/S2$ 、 ν の低減、及び、 ϵ の増加によって酸素濃度を低減することが可能である。結晶のアスペクト比 $S1/S2$ を小さくするという事は、広いルツボで高さの低いインゴットを成長させることである。これは、生産効率性に逆行するため、ここでは、 $S1/S2$ を変更しないこととした。

石英ルツボからの酸素溶解速度 ν は、離型層の特性と関係している。緻密で完全性のよい離型剤を用いれば、酸素濃度を低減することができる。本研究では、主に 2 種類の離型剤を使用し、離型剤による低減効果を確認した。

もう一つのパラメータの蒸発速度 ϵ は、炉内のガスプロセス条件によって、変更することができる。ガス流れを制御することで、融液表面から蒸発した SiO ガスを効率よく排出するとともに、融液表面のガス流速を増やすことで、拡散層厚みを減少させ、 SiO の蒸発が促進できると考えられる。

本研究では、離型剤とガスプロセスの改良で、酸素濃度低減を行った。

6-2 実験炉での酸素濃度

実験炉で作成したシードキャスト結晶の酸素濃度を図 6-2 に示す。(a)および(b)は、第 5 章図 5-3 (b)、(c)で炭素濃度を示したインゴットである。成長結晶の酸素濃度は、成長開始直後が最も高く、成長に従い減少している。図 6-2 (c)は、図 5-6、図 5-7 に示したインゴット D、E の酸素濃度である。種結晶は CZ 結晶で、酸素濃度は $8e17/cm^3$ であった。インゴット D、E の成長結晶部の酸素濃度は、インゴット B、C と同様なプロファイルであった。成長結晶の部分を、(6-5) 式でフィッティングすると、図 6-2 のグラフに示した赤線となる。フィッティングカーブは測定値とよく一致している。インゴット B、C、D のフィッティング値 Co の値は、それぞれ、 $3.5e17$ 、 $4.5e17$ 、 $4.8e17/cm^3$ であった。角インゴットの成長結晶部分のアスペクト比 $S1/S2$ の値は、それぞれ、1.88、2.44、2.76 であった。インゴット A : B : C の間の Co の比 1 : 1.29 : 1.37 は、 $S1/S2$ の比 1 : 1.30 : 1.47 と近い比率である。図 6-3 に、4 つのインゴットの酸素濃度を、結晶トップからの距離に対してプロットした。横軸は、測定点が固化した時点での液面の深さに相当する。4 つのインゴットの測定点は、ほぼ同じ分布をしている。よって、プロセスが同じであれば、酸素濃度は、液面深さで決まることが結論された。融液深さを d として、(6-1) (6-2) 式にて、 $Q1=Q2$ として、

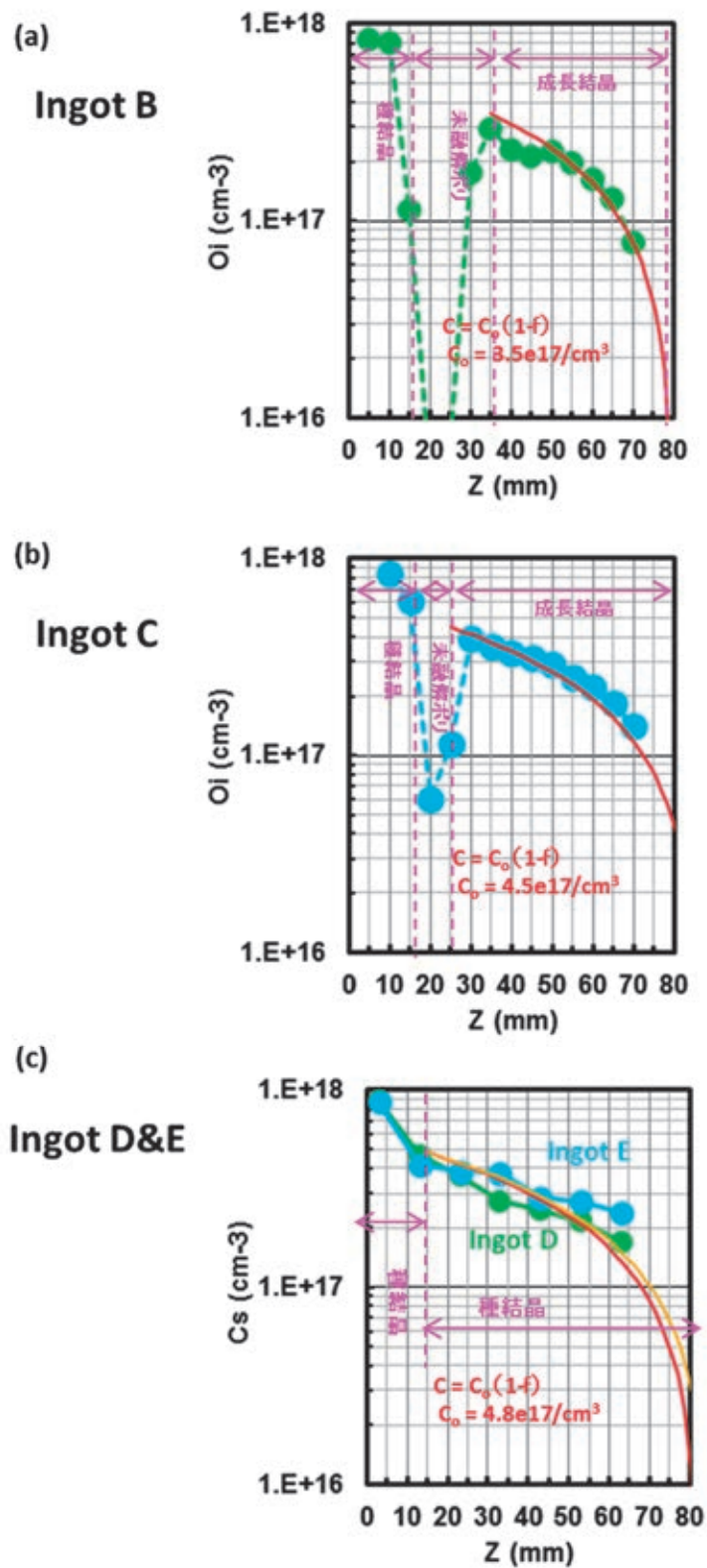


図 6-2 実験炉で成長したインゴットの酸素濃度

$$C = (d/H) (S_1/S_2) \cdot \nu / \varepsilon$$

$$= d (L/S_2) \cdot \nu / \varepsilon \quad (6-7)$$

が得られる。 $L = S_1/H$ は、ルツボの内周長さである。

以上をまとめると、プロセスが同じであれば、酸素濃度は、ルツボと融液の接触面積によって決まる。70mm 高さの結晶成長では、ボトムで $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度であり、トップに向かって減少し、トップ下 10mm で $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度となる。成長の最初から $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ を達成するには、 ν / ε を低減するプロセス変更が必要である。

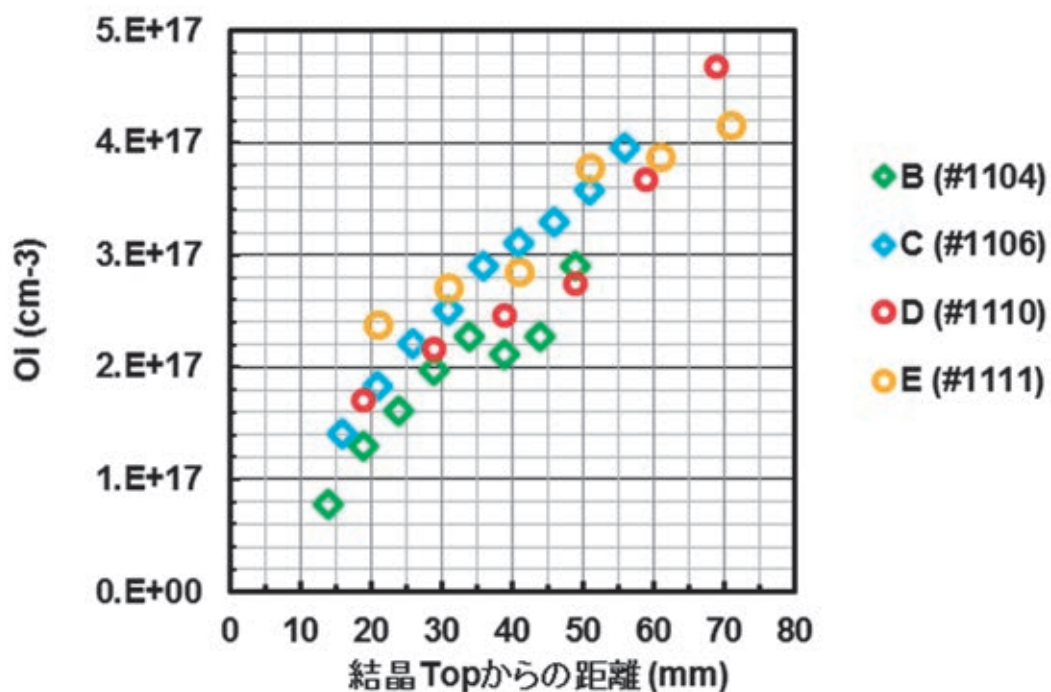


図 6-3 実験炉の酸素濃度

6-3 実証炉での酸素濃度

シードキャスト炉に改造する前のキャスト炉にて、従来のプロセスで成長した多結晶インゴットの酸素濃度を図 6-4 に示す。第 3 章で示したリファレンス結晶で、インゴットサイズは 500mm □×220mmH である。これがキャストインゴットの一般的な値であると考えられる。尚、グラフにおいて、結晶高さ 100mm の前後でデータが不連続的になっているが、これは、高さ 100mm 以下と 100mm 以上では別の試料を測定したもので、それら 2 試料の水平位置が異なるためである。成長開始時の（ボトムの）酸素濃度は、 $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、成長とともに減少し、トップ付近では $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下となっていた。高さに対する酸素濃度プロファイルは、グラフに赤線で示した（6-5）式のカーブとおおよそ一致する。融液のアスペクト比 $S1/S2$ は 1.76 であり、実験炉のアスペクト比（2.6 程度）よりも小さいが、実験炉と比較すると、初期酸素濃度は高くなっている。その原因は、 ν/ε が大きいからであり、ルツボ材質の違い、離型層の違い、温度分布、ガスプロセスの違いなどが考えられる。

実証炉改造後のシングルシードキャスト成長にて、離型剤、及び、ガスプロセスの変更実験を

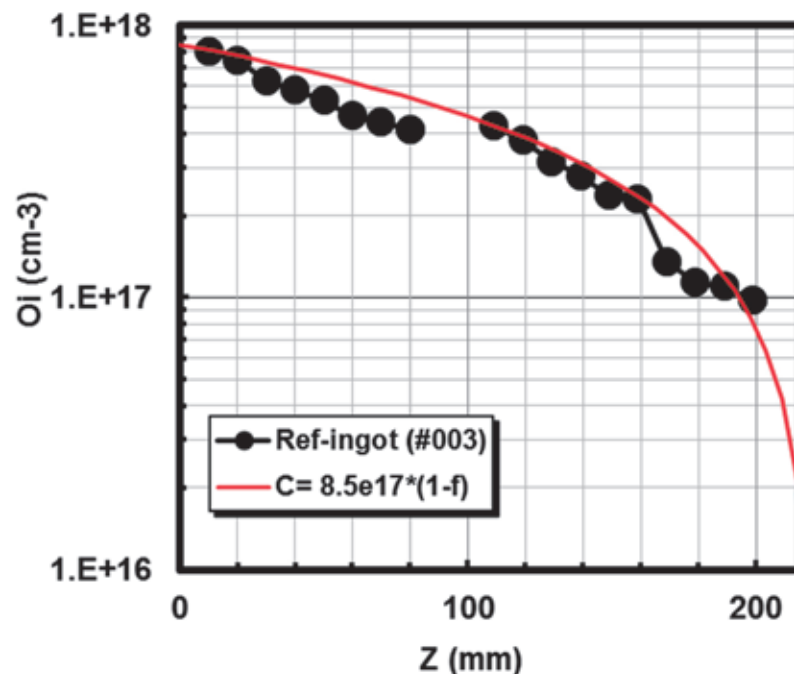


図 6-4 実証炉リファレンス結晶の酸素濃度

行った。実験の水準を表 6-1 に条件を示す。離型剤は石英ルツボからの酸素溶解速度 v を低くするために、ガスプロセスはシリコン融液表面からの SiO の蒸発係数 ϵ を増加するために、各 2 水準で結晶成長を行い、酸素濃度への影響を確認した。離型剤 C1 と C2 では、メーカーの異なる 2 種類の窒化珪素粉末を用いている。C1 は、水とポリビニルアルコール (PVA) 混合液で窒化珪素を分散して塗布し、アルゴン雰囲気中で焼成した。C2 は、純水のみで分散して塗布後、大気中で焼成した。ガスプロセス P1 と P2 は、結晶成長時のガス流速が P2 の方が P1 よりも大きくなるようなプロセスである。ガス流でシリコン融液表面からの SiO 蒸発を促進による、酸素濃度低減効果を確認することを目的とした。

実験でのインゴットサイズは、500mm 角×100mmH である。図 6-5 に、それらのインゴットの酸素濃度プロファイルを示す。インゴット中心から 90mm 程度離れた位置で縦割り試料を切り出し、厚さ 2mm で両面研磨した試料を用いて、FT-IR 装置にて酸素濃度を測定した。種結晶は、高さ 20mm である。よって、20mm までの位置は、種結晶の情報としてよい。図 6-5 において、高さ 30mm のデータは、ばらついている。この位置は、溶解工程から成長工程に移行後、安定した成長になるまでの工程であり、成長毎に変化している。ここでは、その領域を除外し、定常的な成長領域、すなわち結晶高さ 40mm からトップ側のデータを議論する。

グラフにおいて、同じガスプロセスで比較すると、離型剤 C2 は、離型剤 C1 よりも酸素濃度が低い。また、同じ離型剤の場合、プロセス P2 は、P1 よりも酸素濃度が低い。よって、酸素濃度は、離型剤とガスプロセスの両方に依存していることが分かる。ガスプロセスに関しては、ガス速度の速いプロセスの酸素濃度が低く、シリコン融液表面の SiO 蒸発促進が影響していると考えら

表 6-1 各インゴットの離型剤とガスプロセス条件

Ingot#	Coating	Gas process	Bat#
H	C1	P1	#053
J	C1	P2	#051
K	C2	P1	#057
L	C2	P2	#065

れる。

酸素濃度プロファイルと（6－5）式のカーブの比較を図 6-6 に示す。離型剤 C2 を使用したインゴット K と L のプロファイルは、（6－5）式のカーブと合っている。尚、インゴットのトップ側の測定値は、（6－6）式と合わなくなっている。これは、固液界面形状が水平ではないためと考えられる。融液表面では、最初に中心部が固化し、その固化表面が広がっていく。よって、SiO が蒸発する面積が減少していくことになる。そのため、結晶トップ付近の酸素濃度の減少は和らぐことになる。図 6-6 の計算式には、その効果を考慮していないため、測定値と合っていないと考えられる。ここでは、この領域を除いて、結晶高さ 40～80 mm の範囲の酸素プロファイルを議論する。

離型剤 C1 を使用したインゴット H と J は、（6－5）式のカーブと合っていない。これらのインゴットは、インゴット K、L と同じプロセスで成長しているのに、離型剤のみに起因するとし

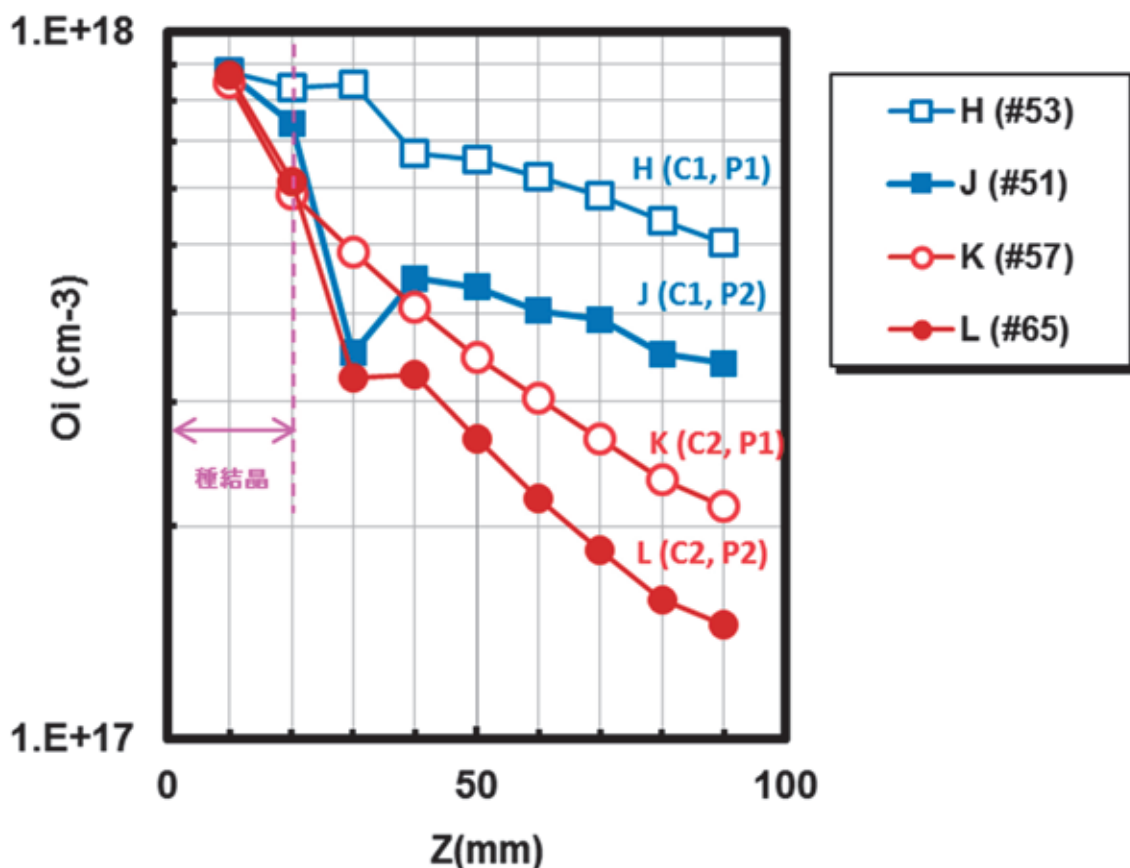


図 6-5 実証炉で成長したインゴットの酸素濃度

て考察すると、離型層が成長とともに劣化し、酸素溶解速度が増加しているということになる。結晶成長後の石英ルツボの写真を図 6-7 に示す。写真には、成長したインゴットの表面と、石英ルツボの内壁に残っている離型層が写っている。インゴット K と L の離型層 C2 は、白っぽい色をしているのに対し、インゴット H、J の離型層 C1 はシリコンと同色になっている。C2 の白色は、結晶成長前の離型層の色である。離型層も同様に白色であったが、結晶成長後は、シリコンが付着した状態となっていた。シリコンの濡れ性が変化したことから、離型層 C1 は、時間とともに変質した可能性がある。よって、図 6-6 において、インゴット H、J のトップ方向への酸素濃度減少速度が小さいのは、離型剤の経時変化劣化によって、酸素溶解速度が速くなったためと考えられる。

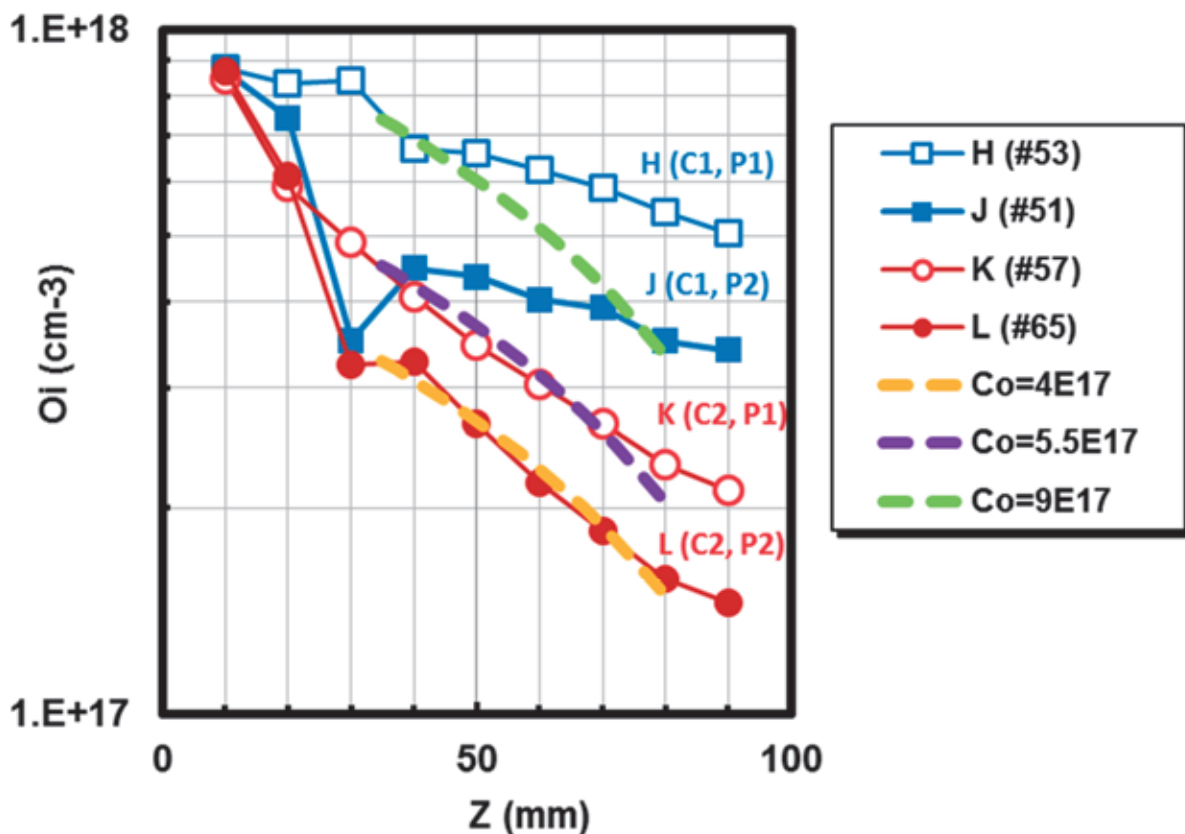
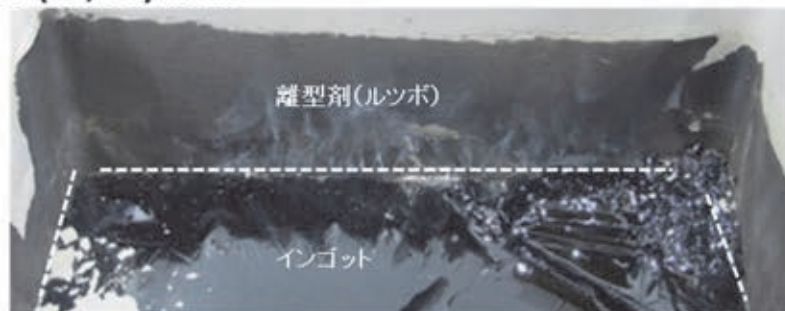


図 6-6 実証炉で成長したインゴットの酸素濃度

(a) H (C1, P1) #053



(b) J (C1, P2) #051



(c) K (C2, P1) #057



(d) L (C2, P2) #065



図 6-7 成長インゴットと石英ルツボの写真

離型層として、さらに C3、C4 の2種類で成長実験をおこなった。

C4は C2 を焼成後、さらに高温でアニールして、緻密度の向上を狙ったものである。プロセス P1 で成長したインゴット N の酸素濃度プロファイルを図 6-8 示す。同じグラフに示した同じ P1 プロセスのインゴット K よりも、酸素濃度が低くなっている。この離型層を酸素低減効果の高い P2 プロセスで使用すると、さらに低減の酸素濃度低減の可能性はある。

離型層 C3 は、C2 に添加物を加えたものである。C3 を用いて成長したインゴット M の酸素濃度プロファイルを図 6-9 に示す。ガスプロセスは、P3 とした。初期の酸素濃度は、インゴット K よりも低い値が得られた。しかながら、トップ付近では、K と同程度の酸素濃度となっていた。これは、離型層の完全性に問題があることが原因と考えている。

以上のように、緻密で完全性の高い離型剤と、SiO 蒸発効果を高めたガスプロセスを組み合わせることで、目標の $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の酸素濃度は実現可能で結論した。

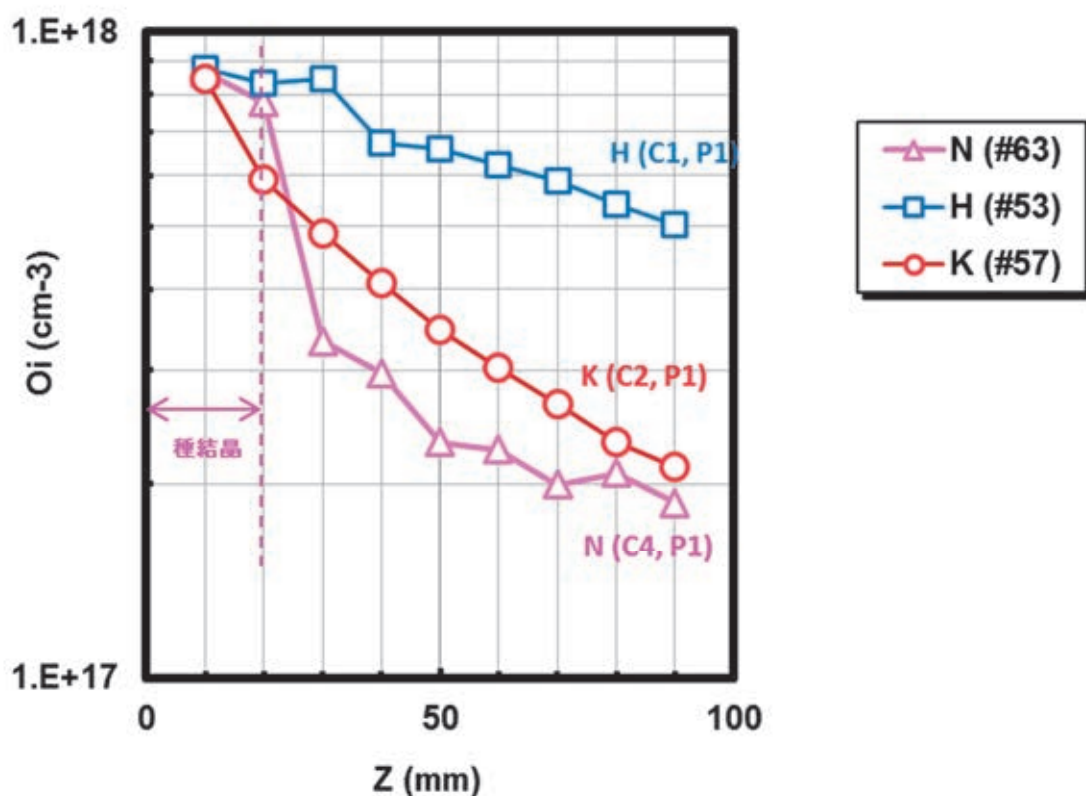


図 6-8 実証炉で成長したインゴットの酸素濃度

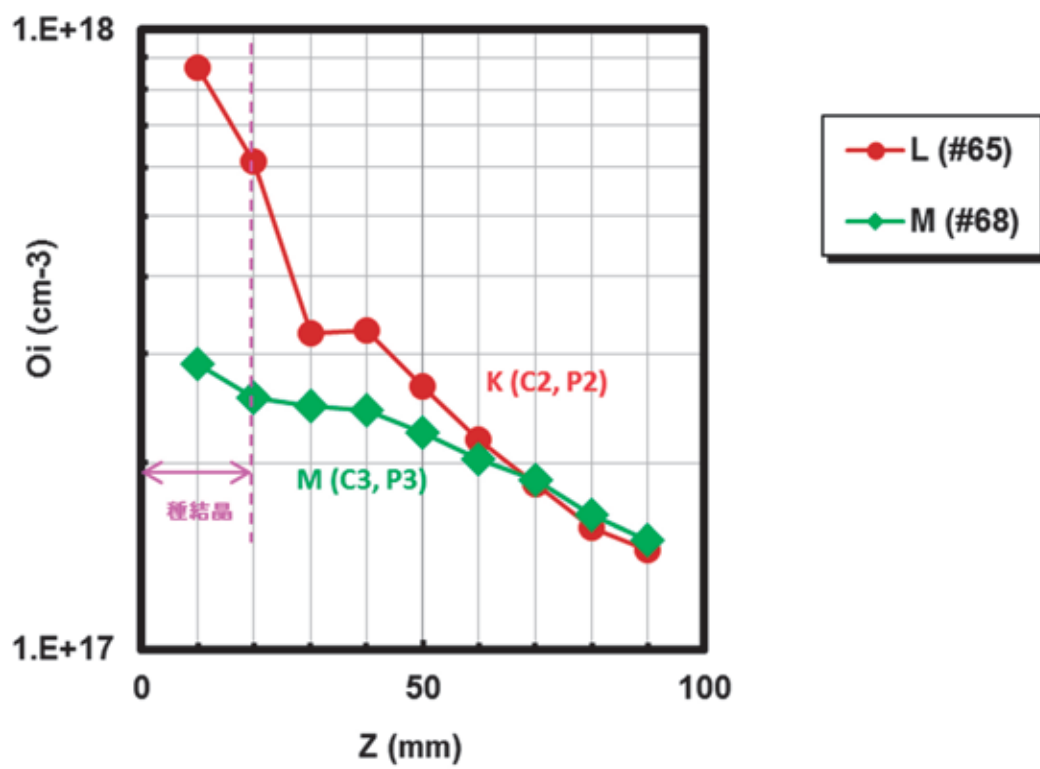


図 6-9 実証炉で成長したインゴットの酸素濃度

第7章 結論

7-1 結論

本研究では、太陽電池用高品質低価格単結晶育成のため、シングルシードキャスト法を提唱し、結晶成長炉を製作して 500mm 角シリコン単結晶インゴットを成長し、マッシュルーム成長が確認できた。完全なマッシュルーム成長を実現するには、さらなる抜熱強化が必要であり、ルツボ材質変更とペDESTAL改造で実現可能である。低転位密度 ($<3 \times 10^4 / \text{cm}^2$)、低炭素濃度 ($<1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$)、低酸素濃度 ($<3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) の実現し、シングルシードキャスト単結晶シリコンの実現可能性がされた。

<結晶成長>

シングルシードキャスト法において、固液界面形状をマッシュルーム型にすることが重要である。それを実現するために、トップ、サイド、ボトムの3系統のヒータからから入熱し、ルツボ底の中心から抜熱する構造の炉を設計・製作した。

結晶成長実験を行った結果、①融液表面からの多結晶成長と、②マッシュルーム成長の不完全性の二つの問題があった。①前者は、トップヒータからの入熱強化で表面からの多結晶成長を防止した。②後者は、ルツボ底からの抜熱量を増強することで改善した。これにより、500mm□×100mmH インゴットにおいて、種結晶から単結晶成長することを示した。

しかしながら、完全なマッシュルーム成長には至らなかった。ペDESTALの温度勾配からシードの抜熱量を測定して解析した結果、石英ルツボの熱伝導率の低さが抜熱不十分の原因であり、ルツボ材質変更とペDESTALの太径化によって、抜熱量を1桁以上増加できることを示した。この改造を実施することでマッシュルーム成長が実現できると考える。

<転位低減>

シードキャスト結晶の成長転位は、種結晶に関係した2つの要因があることを明らかにした。第1は、種結晶に局所的に発生した転位が、成長結晶にリネージを発生させることである。第2は、種結晶表面の溶解が不十分な場合には、種結晶／成長結晶の境界から転位が発生することである。前者は種結晶への応力集中を防止することで、後者は種結晶表面を適切に溶解することで転位発生を抑制し、転位密度を $3 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下を実現した。

<炭素濃度低減>

キャストシリコン炉において、ルツボカバーによるガス制御は、炉内で発生した CO ガスがルツボ内に混入するのを防ぐことで、インゴットの炭素汚染を防ぐ効果がある。500mm 角×100mmH インゴットの育成において、ルツボカバーを設置することで、炭素濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下に低減することを示した。さらに、ガスプロセスを改良することで、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下が可能であることを示した。

<酸素濃度低減>

キャストシリコン中の酸素濃度は、石英ルツボからシリコン融液への酸素の溶解速度と、シリコン融液表面からの SiO の蒸発速度に依存する。離型剤を改良し、石英からの酸素溶解を抑制することで、インゴットの酸素濃度を低減できることを示した。また、ガスプロセスを変更して、融液表面からの SiO 蒸発を促進することで酸素濃度を低減できることを示した。これらの改良によって、500mm[□]×100mmH インゴット中の酸素濃度を $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下になることを示した。

7-2 残された課題

<完全なマッシュルーム成長>

シングルシードキャスト炉を設計・製作して、単結晶の成長を実現したが、マッシュルーム成長が不十分であった。この原因は、ルツボ底からペDESTALを通る抜熱が不足しているためであり、①ルツボの材質を石英から黒鉛に変更する ②ペDESTALの直径を太くすることによって抜熱量を1桁以上増加できることを示した。完全マッシュルーム成長の実現には、この改造を行う必要がある。

改造に際しては、いくつかの懸念点がある。①ルツボを黒鉛にすると、炭素汚染の可能性がある。また、黒鉛ルツボは組立ルツボであり、接合面での融液漏れのリスクがある。②ペDESTALの直径を太くするためには、ペDESTALの他、チャンバー底部の変更が必要であり、200kgのシリコンを安全に支える構造、及び、融液漏れに対する安全策を検討する必要がある。これらの懸念点を解決できるような装置改造を行うことで、マッシュルーム成長が可能となる。

＜セル特性評価＞

太陽電池用シリコン結晶として最も重要な評価項目は、実際に太陽電池セルを作成しての効率評価である。現在、本研究で開発した方法で育成した単結晶インゴットからウェーハを作製し、太陽電池セル特性評価を実施中である。第一報として、我々の結晶は、ばらつきはあるものの、CZと同等の効率が得られている。結果を詳細に解析・評価することで、我々の結晶の長所と短所を理解し、改善方向を明らかにすることが課題である。

参考文献

- [1] 平成 26 年度エネルギー白書、資源エネルギー省 (2014 年 6 月)
- [2] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change (1998)
- [3] Trends 2014 in photovoltaic applications, Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2013 (2014)
- [4] 太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenges) , 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 2014 年 9 月
- [5] 日本における太陽電池出荷統計, 太陽光発電協界(2014 年 6 月 11 日)
- [6] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE Photovoltaics Report (2014/10/24)
- [7] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), 2013 Results Revision 1, (24 March 2014)
- [8] Jun Chen and Takashi Sekiguchi, “Carrier Recombination Activity and Structural Properties of Small-Angle Grain Boundaries in Multicrystalline Silicon”, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007), pp. 6489–6497
- [9] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, “Study on defects and impurities in cast-grown polycrystalline silicon substrates for solar cells“, Physica B 376–377 (2006) 236–239
- [10] T. Saito, H. Hashigami, S. Rein, S. Glunz, “Overview of Light Degradation Research on Crystalline Silicon Solar Cells”, Prog. Photovolt: Res. Appl. 8 (2000), pp. 537-547
- [11] S. W. Glunz, S. Rein, J. Y. Lee, and W. Warta, “Minority carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon”, J. Appl. Phys. 90 (2001), pp. 2397-2404
- [12] Karsten Bothe and Jan Schmidt, “Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon”, J. Appl. Phys. 99 (2006), p. 013701
- [13] V. V. Voronkov and R. Falster, “Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells”, Journal of Applied Physics 107, 053509 (2010)
- [14] J. D. Murphy, K. Bothe, M. Olmo, V. V. Voronkov, and R. J. Falster, “The effect of

- oxide precipitates on minority carrier lifetime in p-type silicon”, J. Appl. Phys.110(2011), 053713
- [15] H. J. Moller, L. Long, M. Werner, and D. Yang, “Oxygen and Carbon Precipitation in Multicrystalline Si”, phys. stat. sol. (a) 171, 175 (1999)
- [16] G. J. Heostowski, R. H. Kaiser, J. Phys. & Chem. Solids 9 (1959) 214
- [17] J. Czochralski, Z.phys.Chem. 92 (1918) 219
- [18] 干川圭吾・平田洋, 応用物理 60(1991), 808
- [19] Jianyong Li, Ronit Roneel Prakash, Karolin Jiptner, Jun Chen, Yoshiji Miyamura, Hirofumi Harada, Koichi Kakimoto, Atsushi Ogura, Takashi Sekiguchi, “Butterfly-shaped distribution of SiNx precipitates in multi-crystalline Si for solar cells”, Journal of Crystal Growth, 377 (2013), pp. 37-42
- [20] J. Bauer, O. Breitenstein, J.-P. Rakotoniaina, ”Electronic activity of SiC precipitates in multicrystalline solar silicon” Physica Status Solidi A, 204 (7) (2007), p. 2190
- [21] T. Buonassisi, A.A. Istratov, M.D. Pickett, J.-P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M.A. Marcus, S.M. Heald, E.R. Weber, ”Transition metals in photovoltaic-grade ingot-cast multicrystalline silicon: Assessing the role of impurities in silicon nitride crucible lining material”, Journal of Crystal Growth, 287 (2006), pp.402–407
- [22] Werner Zulehner, 特許出願 昭 54-41161、特許公開 昭 54-150378
- [23] B. Gao, S. Nakano, and K. Kakimoto, “Global Simulation of Coupled Carbon and Oxygen Transport in a Unidirectional Solidification Furnace for Solar Cells” Journal of The Electrochemical Society, 157(2010)pp.H153-H159
- [24] B. Gao, X.J. Chen, S. Nakano, K. Kakimoto, “Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells”, J. Cryst. Growth, 312 (2010), p. 1572
- [25] B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, ”Effect of crucible cover material on impurities of multicrystalline silicon in a unidirectional solidification furnace”, Journal of Crystal Growth, 318 (2011)pp. 255–258
- [26] N. Stoddard, B.Wu,I.Witting, M.Wagner, Y.Park, G.Rozgonyi, R.Clark, “Casting single crystal silicon: Novel defect profiles from BP Solar’s Mono2 wafers” Solid State Phenomena 131–133(2008)pp.1–8

- [27] Dongli Hu, Tao Zhang, Liang He, Hongrong Chen, Dejing Zhong, Sheng Cao, Jianting Gao, Yuepeng Wan, “The characteristics of sub-grains in the mono-like silicon crystals grown with directional solidification method”, *European PVSEC* (2012) pp.2735-2738
- [28] Xin Gu, Xuegong Yu, Kuanxin Guo, Lin Chen, Dong Wang, Deren Yang, “Seed-assisted cast quasi-single crystalline silicon for photovoltaic application: Towards high efficiency and low cost silicon solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101 (2012) pp.95–101
- [29] Anis Jouini¹, Damien Ponthenier, Hélène Lignier, Nicolas Enjalbert, Benoit Marie, Béatrice Drevet, Etienne Pihan, Cyril Cayron, Tamzin Lafford and Denis Camel “Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2012; 20:735–746
- [30] Y. Miyamura, J. Chen, R. R. Prakash, K. Jiptner, H. Harada, and T. Sekiguchi, “Dislocation generation and propagation across the seed in seed cast-Si ingots”, *Acta Physica Polonica A*. Vol. 125 (2014), 1024-1026.
- [31] Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, S. Nakano, B. Gao, K. Kakimoto, and T. Sekiguchi, *J. Cryst. Growth*, “Crystal growth of 50 cm square mono-like Si by directional solidification and its characterization”, Vol. 401 (2014), 133-136.
- [32] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto, “Reduction of polycrystalline grains region near the crucible wall during seeded growth of monocrystalline silicon in a unidirectional solidification furnace”, *J. Cryst. Growth*, 352 (2012) pp.47–52
- [33] Bing Gao, Satoshi Nakano, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Takashi Sekiguchi, and Koichi Kakimoto, “Dislocation Analysis of a New Method for Growing Large-Size Crystals of Monocrystalline Silicon Using a Seed Casting Technique”, *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012), pp 6144–6150
- [34] T. Iizuka, S. Takasu, M. Tajima, T. Arai, T. Nozaki, N. Inoue, and M. Watanabe, “Determination of Conversion Factor for Infrared Measurement of Oxygen in Silicon”, *J. Electrochem. Soc.* 1985 132(7): 1707-1713

- [35] JEIDA 規格 “赤外吸収によるシリコン中の格子間酸素原子濃度の標準測定法”, 00-基-15, JEIDA-61-2000, 2000 年 8 月発行, (社)日本電子工業振興協会
- [36] JEITA 規格 “赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法”, JEITA EM-3503, 2002 年 11 月発行, (社)電子情報技術産業協会
- [37] A. R. Lang, “Direct Observation of Individual Dislocations by X - Ray Diffraction”, J. Appl. Phys. 29, 597 (1958)
- [38] D. G. Schimmel, “A Comparison of Chemical Etches for Revealing <100> Silicon Crystal Defects” J. Electrochem. Soc. 1976 123(5): 734-741
- [39] W. C. Dash, “Copper Precipitation on Dislocations in Silicon”, J. Appl. Phys. 27 , 1193 (1956)
- [40] Margaret Wright Jenkins, “A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals”, Electrochem. Soc. 1977 124(5): 757-762
- [41] F. Secco d’Aragona, “Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon”, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948
- [42] K. Nagashio, K. Kuribayashi, “Growth mechanism of twin-related and twin-free facet Si dendrites”, Acta Materialia 53 (2005) 3021–3029
- [43] Noritaka Usami, Isao Takahashi, Kentaro Kutsukake, Kozo Fujiwara, Kazuo Nakajima, “Implementation of faceted dendrite growth on floating cast method to realize high-quality multicrystalline Si ingot for solar cells, Journal of Applied Physics 109, 083527 (2011)
- [44] N. A. Drozdov, A. A. Patrin, and V. D. Tkachev, Phys. Status Solidi B 83, K137 (1977)
- [45] M. Suezawa, Y. Sasaki, and K. Sumino, Phys. Status Solidi A 79, 173 (1983).
- [46] T. Sekiguchi and K. Sumino, “Cathodoluminescence study on dislocations in silicon”, Journal of Applied Physics 79, 3253 (1996)
- [47] O. Schultz, S. W. Glunz, S. Riepe and G. P. Willeke, High-Efficiency Solar Cells on Phosphorus Gettered Multicrystalline Silicon Substrates, Prog. Photovolt: Res. Appl. 14(2006) pp.711–719
- [48] Mitsuru Imaizumi, Tadashi Ito, Masafumi Yamaguchi, Kyojiro Kaneko, “Effect of grain size and dislocation density on the performance of thin film polycrystalline silicon solar cells”, Journal of Applied Physics 81, 7635 (1997)

- [49] C. Donolato, “Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor”, *J. Appl. Phys.*, 84, (1998) pp.2656-2664
- [50] Makoto Inoue, Satoshi Nakano, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Bing Gao, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimoto, “Numerical Analysis of the Dislocation Density in Multicrystalline Silicon for Solar Cells by the Vertical Bridgman Process”, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2013 (2013), Article ID 706923, 8 pages
- [51] B. Gao, K. Jiptner, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto, “Applicability of the three-dimensional Alexander-Haasen model for the analysis of dislocation distributions in single-crystal silicon”, *Journal of Crystal Growth* 411 (2015) 49–55.
- [52] Karolin Jiptner, Masayuki Fukuzawa, Yoshiji Miyamura, Hirofumi Harada, and Takashi Sekiguchi, “Effect of Crystallinity on Residual Strain Distribution in Cast-Grown Si” *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 065501
- [53] Karolin Jiptner, Bing Gao, Hirofumi Harada, Yoshiji Miyamura, Masayuki Fukuzawa, Koichi Kakimoto, Takashi Sekiguchi, "Thermal stress induced dislocation distribution in directional solidification of Si for PV application", *Journal of Crystal Growth* 408 (2014) 19-24.
- [54] S. Nakano, X.J. Chen, B. Gao, K. Kakimoto, “ Numerical analysis of cooling rate dependence on dislocation density in multicrystalline silicon for solar cells”, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 280-282
- [55] John Price Hirth, Jens Lothe , “Theory of Dislocations”, Krieger Publishing Company, 1982
- [56] T. Tachibana, T. Sameshima, T. Kojima, K. Arafune, K. Kakimoto, Y. Miyamura, H. Harada, T. Sekiguchi, Y. Ohshita and A. Ogura,” Evaluation of Silicon Substrates Fabricated by Seeding Cast Technique”, *Materials Science Forum* Vol. 725 (2012) pp 133-136
- [57] T. Nozaki, Y. Yatsurugi and N. Akiyama, “Concentration and Behavior of Carbon in Semiconductor Silicon”, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1566.
- [58] O. Breitenstein, J. Bauer, J. P. Rakotoniaina, “Material-induced shunts in multicrystalline silicon solar cells”, *Semiconductors* 41(2007), pp 440-443

- [59] J. Bauer, O. Breitenstein, J.-P. Rakotoniaina, "Electronic activity of SiC precipitates in multicrystalline solar silicon" *Physica Status Solidi A*, 204 (7) (2007), p. 2190
- [60] G. Du, N. Chen, P. Rossetto, "On-wafer investigation of SiC and Si₃N₄ inclusions in multicrystalline Si grown by directional solidification", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1059– 1066
- [61] Yoshiaki Matsushita, Seigô Kishino and Masaru Kanamori, "A Study on Thermally Induced Microdefects in Czochralski-Grown Silicon Crystals : Dependence on Annealing Temperature and Starting Materials", *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980), L101
- [62] Q. Sun, K. H. Yao, J. Lagowski, and H. C. Gatos, "Effect of carbon on oxygen precipitation in silicon", *Journal of Applied Physics* 67, 4313 (1990)
- [63] Seigô Kishino, Masaru Kanamori, Naotsugu Yoshihiro, Michio Tajima, and Takashi Iizuka, "Heat - treatment behavior of microdefects and residual impurities in CZ silicon crystals", *Journal of Applied Physics* 50, 8240 (1979)
- [65] D. E. Bornside and R. A. Brown, "The Effects of Gas-Phase Convection on Carbon Contamination of Czochralski-Grown Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2790 (1995)
- [66] F. Schmid, C. P. Khattak, T. G. Digges, Jr., Larry Kaufman, "Origin of SiC Impurities in Silicon Crystals Grown from the Melt in Vacuum", *J. Electrochem. Soc.*, 126(1979) pp.935-938
- [67] L. Raabe et al., "Investigation of the Behavior of Carbon during Inductive Melt of Multicrystalline Silicon", *Solid State Phenomena* 156-158 (2010) pp.49-54
- [68] 干川圭吾、アドバンストエレクトロニクス I -4 バルク結晶成長技術、培風、館 1994
- [69] 平田洋、干川圭吾、日本結晶成長学会誌, 15 (1988) 207

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なご指導ご鞭撻とともに多大なご尽力を賜りました筑波大学数理物質科学研究科物質・材料工学専攻関口隆史教授に心より感謝いたします。また、論文の作成、審査に関しましてご助言、ご尽力下さいました筑波大学数理物理物質科学研究科電子・物理工学専攻末益崇教授、同研究科物質・材料工学専攻武田良彦教授、深田直樹准教授、九州大学原田博文博士に深く感謝いたします。

九州大学柿本浩一教授には、研究全般にわたりご助言頂くとともに、また、九州大学での結晶成長装置の設置・稼働に際しましてご尽力を頂きまして、深く感謝いたします。同大学の B. Gao 特任准教授には、計算機シミュレーションの観点で実験にご助力頂き感謝致します。同大学の中野智博士には、結晶成長実験の遂行にご助力頂くとともに、実験や装置・設備にかかわる九州大学での諸手続きなどにもご尽力いただき、深く感謝致します。九州大学での事務手続きで、同研究室の大坪潤子氏にご尽力いただき、深謝いたします。また、研究室の寒川准教授、をはじめ、V. Hubert 博士、X. Lie 博士、荒木清道氏、住吉央朗氏、草場彰氏、宮崎和眞氏、卒業生の井上仁人博士、屋山巴博士、浜田達郎氏、末次弘茂氏、井上真翔氏には、ご助言頂くとともに、実験滞在に対してご助力を頂き、御礼申し上げます。

豊田工業大学の山下祥雄教授には、研究遂行にあたりご助言頂くとともに、豊田工業大学の結晶成長装置や評価装置での実験実施に対してご助力頂き、深く感謝いたします。同大学の小島拓人氏には、結晶成長実験の実施に際して多大なご助力を頂き、深く感謝いたします。また、同大学の立花福久博士、青木真理氏にもご助力、ご助言頂き、感謝いたします。

明治大学の小椋厚志教授には、研究遂行にあたり多くのご助言を頂くとともに、明治大学の評価装置使用に対してもご助力頂き深く感謝いたします。同大学の中村京太郎特任教授には、セル評価の実施に対してご尽力頂き深く感謝いたします。

物質・材料研究機構関口研究室の J. Chen 博士、J. Karolin 博士、木村隆博士、R. Prakash 氏には結晶評価を協力して頂くとともに、研究内容の議論をして頂き、感謝致します。渡辺健太郎博士、Y. Cho 氏、高橋向星博士、B. Dierre 博士、及び、当研究室に在籍していた J. Lie 博士、W. Yi 博士、J. Wang 氏、B. Chen 博士、熊谷和博博士、W. Lee 博士、小野寺尚志氏には、研究内容の議論をして頂き、感謝致します。また、各種事務手続き等にご尽力いただいた、塔村和子氏に深く感謝いたします。

関連論文

1. “Structural Study of Small Angle Grain Boundaries in Multicrystalline Si”, Y. Miyamura, H. Harada, S. Ito, J. Chen, and T. Sekiguchi, Materials Science Forum, Vol. 725 (2012), 157-160.
2. “10 cm diameter mono cast Si growth and its characterization”, Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, J.Y. Li, T. Sekiguchi, T. Kojima, Y. Ohshita, A. Ogura, M. Fukuzawa, S. Nakano, B. Gao, and K. Kakimoto, Solid State Phenomena Vols. 205-206 (2014), 89-93.
3. “Dislocation generation and propagation across the seed in seed cast-Si ingots”, Y. Miyamura, J. Chen, R. R. Prakash, K. Jiptner, H. Harada, and T. Sekiguchi, Acta Physica Polonica A. Vol. 125 (2014), 1024-1026.
4. “Focused Ion Beam Imaging of Defects in Multicristalline Si for Photovoltaic Application”, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, J. Chen, J.Y. Li, K. Watanabe, K. Kumagai, and A. Ogura, Acta Physica Polonica A. Vol. 125 (2014), 991-993.
5. “Crystal growth of 50 cm square mono-like Si by directional solidification and its characterization”, Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, S. Nakano, B. Gao, K. Kakimoto, and T. Sekiguchi, J. Cryst.Growth. Vol. 401 (2014), 133-136.